47173/P

81331

Ueber die

langsame und rasche

# Verbrennung der Körper

in

# atmosphärischer Luft.

---

Von

*Christian Friederich Schönbein,*

Professor der Chemie in Basel.

---

BASEL.

Schweighauser'sche Buchhandlung.

1845.

Digitized by the Internet Archive
in 2018 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b30345352

# *Vorwort.*

Nachstehende Bogen enthalten eine Reihe von Abhandlungen, die bei akademischen und andern Anlässen geschrieben wurden und desshalb auch nur in einem beschränkten Kreise bekannt werden konnten. Da in denselben von manchen neuen Thatsachen die Rede ist, welche ein allgemeines Interesse haben dürften, auch darin Gegenstände besprochen sind, die auf wichtige Fragen der theoretischen Chemie sich beziehen, so hat man geglaubt: es werde dem chemischen Publikum nicht unangenehm sein, besagte Aufsätze in einem eigenen Werkchen zusammengestellt zu finden.

Basel, den 5. Juni 1845.

*Der Verfasser.*

# Einleitende Bemerkungen.

Die Aufhellung und genaue Erforschung eines Fundamentalphänomenes ist für die Wissenschaft von der allergrössten Wichtigkeit. Sonderbarer Weise lässt man aber nur zu oft äusserst interessante und halb verstandene Erscheinungen dieser Art unbeachtet; man zeichnet sie zwar von Jahr zu Jahr in die neu erscheinenden Lehr- und Handbücher ein, aber man denkt kaum daran, dieselben weiter zu erforschen; denn man hat alle Zeit nöthig, um Jagd auf neue Thatsachen zu machen und übersieht hiebei die reiche Erndte wichtiger Ergebnisse, die wir erhalten könnten, würden wir uns die Mühe nehmen, den Schatz bekannter Erfahrungen einer genauen Durchsicht zu unterwerfen und aus demselben dasjenige zu weiterer Erforschung auszuwählen, was wichtig und dunkel erscheint.

Es will mich bedünken, als ob namentlich auf dem Gebiete der Chemie der bezeichnete Uebelstand statt finde und als ob es sich auf demselben jetzt mehr um die Anhäufung des factischen Materiales, um die grösst mögliche Vermehrung von Verbindungen handle, als um die Erweiterung der Theorie, als um die Feststellung sicherer allgemeiner Grundsätze, als um die Erhöhung unserer Einsicht in den Zusammenhang der beobachteten Erscheinungen. Hat man wieder einen Kohlenwasserstoff, eine Pflanzen-

säure, eine organische Salzbasis oder sonst etwas Dergleichen gefunden und ist es gelungen aus dieser oder jener Thier- oder Pflanzenmaterie durch Erhitzung oder andere Mittel eine Reihe neuer Verbindungen abzuleiten, so wird von solchen Dingen ein Aufhebens gemacht, das nicht immer zu dem wissenschaftlichen Werthe der gewonnenen Ergebnisse in einem geraden Verhältniss steht. Es werden auch oft an dergleichen Arbeiten hypothetische Betrachtungen über die innere Constitution organischer Stoffe, über die Ursache der von ihnen erlittenen Veränderungen u. s. w. geknüpft, welche in den Augen des unbefangenen und kühl urtheilenden Forschers ganz anders als in denen der bewunderungssüchtigen Menge erscheinen.

Ueberzeugt, dass die chemische Wissenschaft mehr gefördert werden kann durch ein tieferes Studium schon bekannter, ihrem Gebiete angehöriger Erscheinungen und durch die genauere Erforschung bereits ermittelter aber übel verstandener Thatsachen, als durch das Bemühen, die Zahl der Verbindungen der Elementarstoffe zu vermehren, habe ich meine Aufmerksamkeit schon seit geraumer Zeit dem so bedeutungsvollen Phänomen der langsamen und raschen Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft und den dabei statt findenden chemischen Vorgängen zugewendet. Mittheilung der von mir erhaltenen Ergebnisse ist Zweck dieser Schrift, und ich sollte denken, dass dieselben von einer solchen Art seien, um der Beachtung der Chemiker nicht ganz unwerth zu sein.

## Erster Abschnitt.

## *Ueber die langsame Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft.*

---

Eine schon längst bekannte Thatsache ist das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur, und welche Sonderbarkeiten auch diese Erscheinung zeigt, so begnügte man sich, dieselbe aus einer einfachen directen Oxidation des Phosphors abzuleiten und in die Klasse gewöhnlicher, durch den Sauerstoff bewerkstelligter langsamer Verbrennungen zu stellen. Man nahm daher auch an, dass sich hiebei nichts Anderes als zwei Oxidationsstufen des Phosphors: die phosphorichte und die Phosphorsäure bilden.

Meine neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand haben aber dargethan, dass bei dem fraglichen Leuchten oder bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft Vorgänge statt finden, die der Aufmerksamkeit Derer, welche sich bis jetzt mit jenem merkwürdigen Körper beschäftiget haben, gänzlich entgiengen, und dass dabei eine höchst eigenthümliche Materie zum Vorschein kommt, der in einem ausgezeichneten Grade electro-negative Eigenschaften zukommen und die desshalb in vielen Beziehungen dem Chlor und dem Brom nahe steht.

Dass das Phänomen des Leuchtens des Phosphors in atmosphärischer Luft unzertrennlich verknüpft ist mit der Erzeugung des Ozons habe ich neulich in einer eigenen Schrift und nach meinem Dafürhalten in genügender Weise dargethan. Dieser Umstand musste meine Aufmerksamkeit auf diejenigen Materien richten, welche fähig sind beide Arten der Verbrennung, die rasche und die langsame, zu erleiden und ich warf hiebei mein Auge zunächst auf den Aether, dessen Dampf bekanntlich darin demjenigen des Phosphors gleicht, dass er wie dieser, je nach Umständen entweder rasch oder langsam in der atmosphärischen Luft zu verbrennen vermag. Aus der Beschreibung der von mir gewonnenen Resultate wird man abnehmen können, dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes Vorgänge statt finden, die bis jetzt unbekannt geblieben sind und welche ein ganz eigenthümliches Interesse für den Chemiker besitzen dürften.

1. Lässt man in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasflasche einige Tropfen gewöhnlichen Aethers fallen, und führt man in dieses Luftgemeng einen mässig stark erwärmten Platinadraht ein, der an einem seiner Enden zur Spirale aufgerollt ist, so wird man beim Tages- oder bei einem lebhaften Kerzenlicht keine Lichtentwickelung wahrnehmen, in der Dunkelheit aber eine leichte bläuliche Flamme von einem phosphorartigen Schein bemerken. Dieser Schein wird dem vom Phosphor in der Dunkelheit entwickelten dann beinahe ganz gleich sein, wenn man ihn in der Finsterniss einige Augenblicke vor seinem gänzlichen Verschwinden beobachtet. Die Platinspirale, ohne zu glühen, leuchtet fast eben so wie ein Stückchen Phosphor bei etwas niedriger Temperatur in atmosphärischer Luft.

In Bezug auf die fragliche Verbrennung des Aetherdampfes ist die Thatsache erwähnenswerth, dass man im Tageslicht von der erwärmten Platinspirale einen dunkeln

Dampf aufsteigen sieht, in dem Augenblicke, wo die langsame Verbrennung statt findet. Dieser Dampf erscheint da, wo er am dichtesten ist, schmutzig schwarzblau, verschwindet aber, indem er sich im Gefässe zertheilt, sehr schnell. Bekannt ist, dass die langsame oder unvollständige Verbrennung des Aetherdampfes auch durch andere Körper als durch Platin eingeleitet werden kann, vorausgesetzt es seien dieselben hinreichend stark erwärmt.

Nach der Annahme der Chemiker bilden sich unter den erwähnten Umständen eine Reihe von Verbindungen, unter denen Wasser, Essigsäure, Ameisensäure, Aldehydsäure, Essigäther, Ameisenäther, Acetal und Aldehyd genannt werden. Zu gleicher Zeit tritt auch ein Körper auf, der höchst stechend riecht, die Augen zum Thränenerguss reizt, von welchem aber die Chemiker uns noch nicht zu sagen vermocht haben, was derselbe eigentlich sei. Wie wir sofort sehen werden, kommt bei der fraglichen Verbrennung eine Materie zum Vorschein, mit chemischen Eigenschaften begabt, die keiner der so eben genannten Substanzen beigemessen werden können.

2. Hält man in eine Flasche, in welcher auf die vorhin erwähnte Weise Aetherdampf in atmosphärischer Luft langsam verbrannt worden, einen mit Jodkaliumkleister behafteten Papierstreifen, so färbt sich dieser augenblicklich tief blau, d. h. gerade so, als wäre derselbe in eine Atmosphäre von Chlor, Brom, Ozon oder salpetrichte Säure gebracht worden.

3. Giesst man in eine Flasche, in welcher Aetherdampf die langsame Verbrennung erlitten, eine wässrige Lösung von Jodkalium, so wird diese sofort braungelb gefärbt, d. h. Jod aus ihr abgeschieden. Schüttelt man dieselbe Jodkaliumlösung hinreichend oft mit der durch die langsame Verbrennung des Aethers entstandene Atmosphäre, so erhält man eine Flüssigkeit, die farbelos ist, kein Jodkalium

mehr enthält und die also mit etwas Chlorwasser versetzt keine gelbe Färbung mehr annimmt, oder den reinen Stärkekleister nicht mehr bläut. An einem andern Orte wird über die so beschaffene Flüssigkeit noch Näheres angegeben werden.

4. Tränkt man einen Papierstreifen mit farbeloser wässriger Jodwasserstoffsäure, so wird derselbe, wenn eingeführt in die durch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes entstandene Atmosphäre sofort gelbbraun gefärbt.

5. Umhüllt man kleine Krystalle von Bromkalium mit reinem Stärkekleister, der an einem Papierstreifen haftet und führt man letzteren in die erwähnte Atmosphäre ein, so färbt sich bald der um das Bromkalium herum liegende Kleister orangegelb, welcher Umstand zu beweisen scheint, dass unter diesen Umständen Brom frei wird.

6. Giesst man in die gleiche Atmosphäre eine sehr verdünnte und daher beinahe wasserhelle Auflösung von Kaliumeisencyanür, so färbt sich dieselbe beim Schütteln sofort merklich gelb und liefert nun mit reinen Eisenoxidulsalzen anstatt weisser, tiefblaue Niederschläge.

7. Schüttelt man unsere Atmosphäre mit der Auflösung von oxidfreiem schwefelsaurem Eisenoxidul, so erlangt letztere die Eigenschaft, die Lösung des Kaliumeisencyanürs blau zu fällen.

8. Weisses Cyaneisen (mit reinem Eisenvitriol und Kaliumeisencyanür erhalten) in Wasser vertheilt, nimmt, wenn mit unserer Atmosphäre geschüttelt, augenblicklich eine tiefblaue Färbung an.

9. Lässt man in einer lufthaltigen Flasche erst Aetherdampf langsam verbrennen und führt man in dieselbe nachher etwas gasförmige schweflichte Säure ein, z. B. durch das Abbrennen eines gewöhnlichen Schwefelhölzchens, so wird man, wenn nun der Inhalt der Flasche mit etwas

Wasser geschüttelt wird, eine Flüssigkeit erhalten, welche Lösungen von Barytsalzen merklich stark trübt. Der hiebei entstehende Niederschlag löst sich weder in Salzsäure noch Salpetersäure auf, verhält sich in jeder Beziehung wie schwefelsaurer Baryt, aus welcher Thatsache zu erhellen scheint, dass unter den erwähnten Umständen die schweflichte Säure in Schwefelsäure verwandelt werde. Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass Wasser, zu wiederholten Malen mit unserer Atmosphäre geschüttelt und das wir künftighin, um Weitläufigkeit im Ausdruck zu vermeiden, Probeflüssigkeit nennen wollen, nicht nur wässrige schweflichte Säure sofort in Schwefelsäure verwandelt, sondern auch alle die Reactionen veranlasst, die in den voranstehenden wie auch in den folgenden Paragraphen angegeben sind.

10. Hält man einen mit Indigolösung blau gefärbten Papierstreifen in die oft erwähnte Atmosphäre, so entfärbt sich derselbe (nur nicht ganz so rasch) in derselben Weise, als wäre er in eine Chlor- oder Ozonatmosphäre gebracht worden. Giesst man zu Wasser, mit Indigolösung merklich blau gefärbt, unsere Probeflüssigkeit, so verschwindet rasch die blaue Färbung und das Indigowasser erscheint bräunlich gelb, d. h. gerade so, als wäre es mit Chlor oder Ozon behandelt worden.

11. Vermischt man in gehöriger Menge unsere Probeflüssigkeit mit wässriger Schwefelwasserstoffsäure, so verliert diese die Eigenschaft, Metalllösungen, z. B. diejenigen des Bleies, zu fällen.

12. Lässt man einen Tropfen Bleizuckerlösung auf einen Streifen gewöhnlichen Filtrirpapiers fallen und hält man die getränkte Stelle so lange über Schwefelwasserstoffgas, bis sie merklich braun gefärbt ist; oder bräunt man einen mit kohlensaurem Bleioxid behafteten Papierstreifen ebenfalls mit Schwefelwasserstoff und führt man

solche Papiere in die durch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes entstandene Atmosphäre ein, so verschwindet nach kurzer Zeit die Färbung des Papieres gänzlich.

Beschreibt man ein Stück Papier mit einer Auflösung von Brechweinstein und hält man die Schrift über Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe orangegelb erscheint, so wird sie in unserer Atmosphäre völlig ausgebleicht, indessen viel langsamer als diess der Fall ist mit einer durch Schwefelblei hervorgebrachten Färbung.

Feuchtes und fein zertheiltes Schwefeleisen an einem Papierstreifen in unsere Atmosphäre eingeführt, verliert ziemlich schnell seine schwarze Farbe und verwandelt sich in bräunlich-rothe Materie. Wird fein zertheiltes Schwefelblei oder Schwefelantimon, oder Schwefeleisen in unsere Probeflüssigkeit gebracht und damit zusammengerührt, so verschwinden nach und nach die erwähnten Schwefelmetalle.

13. Wird unsere Probeflüssigkeit mit den oxidirbarern Metallen einige Zeit geschüttelt, so verliert sie die Eigenschaft Indigo zu zerstören, Jodkalium zu zerlegen u. s. w.

14. Eisenfeile, mit der Probeflüssigkeit geschüttelt, hebt die Eigenschaften der letztern beinahe augenblicklich auf, aber auch Quecksilber wirkt noch ziemlich rasch in gleicher Weise auf die Probeflüssigkeit ein.

15. Es bilden sich unter diesen Umständen Metallsalze, von welchen an einem andern Orte die Rede sein wird; in Bezug auf das hiebei erzeugte Quecksilbersalz will ich jetzt schon bemerken, dass es sich in dem Wasser der Probeflüssigkeit löst, mit Salzsäure einen Niederschlag gibt und somit ein Oxidulsalz zu sein scheint. Es dürfte indessen bei längerer Behandlung mit der Probeflüssigkeit in das Oxidsalz übergehen.

16. Bedeckt man den Boden einer etwas geräumigen

Flasche einige Linien hoch mit Wasser, das durch eine geistige Jodlösung merklich gefärbt worden, giesst man dann auf diese Flüssigkeit etwas Aether, führt man hierauf eine erwärmte Platinspirale in die Flasche ein zum Behufe des Anfachens der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes, und schüttelt man hernach die Flüssigkeit mit der entstandenen Atmosphäre, so wird die Färbung der erstern etwas heller werden. Wiederholt man die beschriebenen Operationen eine hinreichende Anzahl von Malen, so wird endlich die Flüssigkeit vollkommen farbelos werden, das heisst alles freie Jod verschwinden.

Wird die entfärbte Flüssigkeit mit nicht zu viel schwefelichter Säure zusammengebracht, so nimmt sie wieder eine gelbe Färbung an und hat dann das Vermögen erlangt, reinen Stärkekleister blau zu färben. Diese Reaction scheint anzuzeigen, dass sich unter den erwähnten Umständen Jodsäure bildet.

17. Ist die oft erwähnte Probeflüssigkeit (durch Schütteln des destillirten Wassers mit der durch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes entstandene Atmosphäre) ganz frisch bereitet worden, so färbt sie, wie schon bemerkt worden, den Jodkaliumkleister augenblicklich tief blau. Nach vier und zwanzigstündigem Stehen in luftdicht verschlossenem Gefässe zeigt sie das Vermögen nicht mehr, eine augenblickliche Bläuung in dem genannten Kleister zu verursachen; es vergehen schon einige Minuten, ehe die fragliche Reaction eintritt. Eine Portion Probeflüssigkeit, vor etwa drei Wochen bereitet, muss acht bis zehn Minuten mit dem Kleister zusammenstehen, bevor dieser merklich violet gefärbt erscheint, bei noch längerer Berührung mit der Probeflüssigkeit wird er endlich tief blau. Lässt man die frische Probeflüssigkeit nur einige Minuten lang sieden, so verhält sie sich gerade so, als wäre sie einige Tage lang sich selbst überlassen geblieben.

18. Wie viel man auch von der Probeflüssigkeit abdestilliren mag, so behält der Rückstand immer das Vermögen, das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod zu zerlegen, das Kaliumeisencyanür in das Cyanid umzuwandeln und die Indigolösung zu entfärben.

19. Das aus der Probeflüssigkeit erhaltene Destillat zeigt in schwächerem Grade die gleichen Eigenschaften.

20. Die bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft sich bildende Materie, welche die in den voranstehenden Paragraphen besprochenen bleichenden und oxidirenden Reactionen veranlasst, wird vom Wasser ausserordentlich leicht aufgenommen, wie aus folgenden Angaben erhellt.

Bedeckt man den Boden einer etwas geräumigen Flasche einige Linien hoch mit einer Schicht destillirten Wassers, giesst man auf letztere etwas Aether und führt man nun zum Behufe des Anfachens der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes eine mässig erhizte Platinspirale in die Flasche ein, so wird die Flüssigkeit, ohne dass dieselbe im Mindesten mit der unter diesen Umständen gebildeten Atmosphäre geschüttelt worden wäre, die Eigenschaft besitzen Jodkaliumkleister augenblicklich tiefblau zu färben. Hat man in einem Gemeng von Aetherdampf und atmosphärischer Luft die langsame Verbrennung des erstern bewerkstelliget, und schüttelt man die hiebei entstandene Atmosphäre mit destillirtem Wasser, so verliert die letztere beinahe augenblicklich die Eigenschaft, einen in sie gehaltenen und mit Jodkaliumkleister behafteten Papierstreifen zu bläuen, während diese Atmosphäre vor ihrer Behandlung mit Wasser die besagte Reaction in einem ausgezeichneten Grade zeigt.

21. Bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft entwickelt sich bekanntlich ein eigenthümlicher, äusserst stechender Geruch; es fragt sich nun, in welcher Beziehung derselbe zu der bleichen-

den und oxidirenden Materie steht, von welcher bisher die Rede gewesen. Diese Frage kann erst dann mit Sicherheit beantwortet werden, wenn die in Rede stehende Substanz einmal vollkommen isolirt ist. So viel vermögen wir indessen doch jetzt schon zu sagen, dass der erwähnte Geruch weder dem Aldehyd, noch der Essigsäure oder Ameisensäure, noch irgend einem andern bis jetzt näher untersuchten Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes zugeschrieben werden kann.

Erwähnenswerth ist hier die Thatsache, dass in einer Flasche der fragliche Geruch, wie stark er auch immer sein mag, sofort verschwindet, wenn in dieselbe Wasser gegossen und dieses geschüttelt wird und dass mit dem Verschwinden dieses Geruches auch die in der Flasche zurückbleibende Atmosphäre aufhört, den in sie gehaltenen Jodkaliumkleister zu bläuen, das Schwefelblei zu bleichen, durch Indigo gehläutes Papier zu entfärben u. s. w. Aus diesem Umstande folgt indessen noch nicht, dass der fragliche Geruch der bleichenden und oxidirenden Materie angehöre.

22. Wird zu wiederholten Malen etwas von der Atmosphäre eingeathmet, die bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft entsteht, so empfindet man in der Nähe des Kehlkopfes ein schnürendes Gefühl, welches eine Wirkung des Aldehydes zu sein scheint, gleichzeitig werden aber auch catarrhalische Affectionen veranlasst, ähnlich denjenigen, welche das Chlor oder das Ozon verursacht.

Ich bin sonst sogenannten Erkältungen oder catarrhalischen Uebeln nicht unterworfen; seit einigen Wochen täglich mit der Untersuchung der oft erwähnten Atmosphäre beschäftiget, konnte ich es, trotz aller angewendeten Vorsicht, doch nicht vermeiden, kleine Portionen derselben bei meinen Arbeiten einzuathmen. Bald zeigte sich

ein hartnäckiger Husten, der an Heftigkeit immer zunahm und mich endlich zwang, das Bett zu suchen und darin eine völlige Woche zu verweilen. Ein starkes Fieber, krampfhafter heftiger Husten und alle diejenigen Symptome, welche die Grippe karakterisiren, behelligten mich eine geraume Zeit und thun es noch, während ich diese Linien schreibe.

Es ist nun allerdings recht wohl möglich, dass dieser krankhafte Zustand von einer ganz andern Ursache als von dem Einathmen besagter Atmosphäre herbeigeführt wurde; allein da ich selten oder nie von catarrhalischen Affectionen leide und ich nach jedesmaligem Versuche eine merkliche Verstärkung des bezeichneten Uebels wahrnahm, so hege ich kaum einen Zweifel, dass die erwähnte Grippe durch das Einathmen der bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes entstandenen Atmosphäre veranlasst wurde. Vom Aldehyd und den andern bei dem angeführten Vorgange sich bildenden Körpern ist nicht bekannt, dass sie Catarrhe veranlassen; ich bin daher geneigt zu glauben, dass die Ursache meiner Grippe diejenige Substanz war, welche bleicht, Jodkalium zersetzt u. s. w. Das Chlor besitzt ähnliche chemische Eigenschaften und vom Chlor wissen wir auch, dass es Schnupfen, Catarrhe u. s. w. verursacht; es dürfte daher meine so eben ausgesprochene Vermuthung eine nicht sehr gewagte sein. Gewissheit können wir über diesen Punkt ebenfalls nur dann erlangen, wenn es uns gelungen sein wird, die fragliche oxidirende Materie zu isoliren. Bemerken will ich noch, dass ein Bekannter, der mich bei meinen Arbeiten besuchte und bei diesem Anlass einige starke Athemzüge aus einer mit unserer Atmosphäre gefüllten Flasche that, den nächsten Tag über einen davon getragenen Schnupfen sich beklagte.

23. Es ist weiter oben angeführt worden, dass die durch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes ent-

stehende Atmosphäre im Stande sei, das Jodkalium zu zerlegen. Bei dieser Zersetzung findet gleichzeitig die Bildung desjenigen Körpers statt, den Faraday entdeckt und welchem man den Namen Jodtäherin oder auch Elayljodür und die Formel $\frac{2}{4}$EbJ gegeben hat. Bringt man in eine etwas geräumige Flasche Jodkaliumlösung, giesst man auf diese einigen Aether, führt man dann eine erwärmte Platinspirale in das entstandene Gemeng von Aetherdampf und gewöhnlicher Luft ein und schüttelt man dann die nach statt gefundener langsamer Verbrennung entstandene Atmosphäre mit der Jodkaliumlösung, so nimmt diese, obengemachten Angaben gemäss, das unter den erwähnten Umständen gebildete oxidirende Princip in sich auf. Wiederholt man die oben beschriebene Operation des langsamen Verbrennens des Aetherdampfes und des Schüttelns der Jodkaliumlösung mit der eigenthümlichen Atmosphäre eine hinreichende Anzahl von Malen, so färbt sich besagte Lösung tief braunroth. Bringt man nun eine so beschaffene Lösung in eine Retorte mit Vorlage verbunden, so destillirt bei der Siedhitze erst ein wenig freies Jod, dann aber in merklicher Menge eine gelblich gefärbte, aus kleinen glänzenden Schuppen bestehende Materie über, die alle Eigenschaften des Faraday'schen Jodkohlenwasserstoffes besitzt. Es hat nemlich diese Substanz einen eigenthümlich gewürzhaften saffranähnlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Aether und Weingeist, welche Lösung süss schmeckt; es schmilzt die fragliche Materie schon bei mässiger Erhitzung unter Entwickelung von Joddämpfen u. s. w. Hat man die Flüssigkeit einige Minuten lang im Sieden erhalten, so erscheint sie gelb anstatt roth, und unterwirft man sie abermals der vorhin erwähnten Behandlung, d. h. brennt man wiederholt über derselben Aetherdampf langsam ab, so färbt sie sich wieder roth und liefert bei der Destillation etwas freies Jod

und Jodätherin. Wiederholt man diese Operationen oft genug, so findet sich endlich alles Jodkalium zersetzt und keine weitere Bildung von Jodätherin hat mehr statt. Was die unter den erwähnten Umständen erfolgende Bildung des Jodätherins betrifft, so fragt es sich, wie dieselbe zu Stande komme. Die einfachste Art der Erzeugung dieser Verbindung wäre wohl folgende. Indem durch das bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes entstehende oxidirende Princip aus der Jodkaliumlösung Jod sich abscheidet, wird ein Theil des letztern Körpers in Dampfform in den Raum der Verbrennungsflasche treten; brennt man nun in dieser abermals Aetherdampf ab, so könnte unter diesen Umständen das dampfförmige Jod bestimmt werden, sich mit dem ölbildenden Gas zu verbinden, von welchem letztern einige Chemiker annehmen, dass es bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes zum Vorschein komme.

Wenn nun aber auch ein Theil des Jodätherins auf die eben bezeichnete Weise entstehen sollte, so ist es Thatsache, dass diese Verbindung auch noch auf einem andern Wege gebildet wird.

Löst man in unserer Probeflüssigkeit etwas Jodkalium auf und unterwirft dieselbe der Destillation, so erhält man hiebei ausser freiem Jode auch etwas Jodätherin. Unter den angeführten Umständen kann sich nun diese Verbindung nicht aus freiem ölbildendem Gas und Jod gebildet haben; denn ersteres ist in unserer Probeflüssigkeit nicht in einer solchen Menge aufgelöst, dass es mit Jod noch eine merkliche Quantität Jodätherins erzeugen könnte. Woher kommt nun in dem vorliegenden Falle das Aetherin? Wird etwa in dem Augenblicke, wo durch die Probeflüssigkeit Jod aus dem Haloidsalz geschieden wird, dieses Jod auf den in der fraglichen Flüssigkeit noch enthaltenen Aether in der Weise einwirken, dass dessen Aetherin

sich mit dem Salzbilder vereiniget, unter Ausscheidung oder Bildung von Wasser?

Brachte ich Jodkaliumlösung mit Aether zusammen und setzte ich diesem Gemenge etwas Chlorwasser zu, so erhielt ich natürlich eine braunrothe Flüssigkeit; es lieferte mir aber dieselbe bei der Destillation keine merkliche Menge von Jodätherin, aus welchem negativen Resultate ich schliessen möchte, dass nascirendes Jod, mit Aether zusammentreffend, kein Jodätherin zu erzeugen vermag. Wenn nun aber ein solcher Schluss ein zulässiger ist, woher soll denn das Aetherin kommen, welches zur Bildung des Jodätherins erfordert wird? Ich vermag auf diese Frage noch keine bestimmte Antwort zu geben, allein ich will mir erlauben, vorläufig einige Vermuthungen darüber zu äussern.

Da bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes eine Materie zum Vorschein kommt, welche das Indigoblau zerstört, ausgezeichnet oxidirende Eigenschaften besitzt, überhaupt eine dem Chlor ähnliche chemische Wirkungsweise zeigt, mithin ein eminent electro-negativer Körper ist, so sollte die fragliche Materie auch mit dem Vermögen begabt sein, ähnlich dem Chlor, Brom, Ozon u. s. w., Platin negativ zu polarisiren. Hält man nun einen Streifen dieses Metalles auch noch so lange in die durch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes entstandene Atmosphäre, von welcher, wie wir weiter oben gesehen haben, unser bleichendes Princip einen Bestandtheil ausmacht, so nimmt das Metall keinen merklichen Grad negativer Polarität an. Diese Thatsache gibt Grund zu der Vermuthung ab, dass unser electro-negativer Körper mit einer Substanz entweder chemisch verbunden oder vermengt sei, welche, mit electro-positiven Eigenschaften begabt, das negative Polarisationsvermögen unseres bleichenden Principes entweder aufhebt oder maskirt in ähnlicher Weise,

wie diess z. B. der Wasserstoff in Beziehung auf das Chlor oder der Phosphordampf hinsichtlich des Ozones thut.

Unter den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft befindet sich auch Aldehyd; wenn nun meines Wissens der volta'sche Karakter dieses Körpers auch noch nicht untersucht worden ist, so lässt sich dennoch aus dessen chemischen Eigenschaften, d. h. aus seiner grossen Begierde mit dem Sauerstoff sich zu verbinden, mit ziemlich grosser Sicherheit auf die electro-positive Beschaffenheit des Aldehydes ein Schluss machen. Ich zweifle kaum daran, dass ein Gold- oder Platinstreifen in Aldehyddampf sich positiv polarisiren werde und wenn dem wirklich so ist, so sieht man leicht ein, dass durch die Anwesenheit von Aldehyd in der durch die langsame Verbrennung des Aethers entstehenden Atmosphäre das negative Polarisationsvermögen unserer bleichenden Materie geschwächt oder völlig neutralisirt werden müsste. Die Aufhebung der negativen Polarität könnte aber auch noch in einem andern Umstande begründet liegen, darin nemlich, dass bei der Verbrennung des Aethers sich ausser unserm electro-negativen Körper auch noch Aetherin bildet und beide Materien im Momente ihrer Entstehung sich chemisch vereinigen. Da das Aetherin mit Chlor, Brom und Jod, mit so entschieden electro-negativen Elementen, chemische Verbindungen von einem ziemlich neutralen Karakter eingeht, so erhellt hieraus, wie auch aus der Zusammensetzung des Aetherins überhaupt, dass diese Materie ein electro-positiver Körper ist, d. h. ein solcher, der das Vermögen besitzt, die electro-negativen Eigenschaften einer andern Materie aufzuheben. Was nun für die Richtigkeit der Vermuthung zu sprechen scheint, dass sich bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft eine Verbindung bilde, zusammengesetzt aus unserer bleichenden Materie und Aetherin,

ist die Erzeugung von Jodätherin, welche stattfindet, wenn unsere Probeflüssigkeit mit Jodkalium behandelt wird. Nimmt man an, es befinde sich in dieser Flüssigkeit eine Verbindung aus X, womit unsere bleichende Materie bezeichnet sein soll, und $C_2$ $H_4$ dem Elayl oder Aetherin zusammengesetzt, so könnte diese Materie mit Jodkalium sich in X K und J $C_2$ $H_4$ umsetzen. Bemerkenswerth ist freilich noch der Umstand, dass bei der Einwirkung der Probeflüssigkeit ausser Jodätherin auch noch freies Jod ausgeschieden wird. Möglicher Weise könnte letzteres von freiem X herrühren, das sich in der Probeflüssigkeit befindet und welches, mit dem Kalium sich verbindend, das mit diesem verbundene Jod abtrennte. Alles was ich über die Bildung des Jodätherin bisher gesagt habe, will ich durchaus für nichts anderes als blosse Vermuthung angesehen wissen; weitere Untersuchungen können allein über die fragliche Sache Aufschluss und Gewissheit gewähren.

---

## Zweiter Abschnitt.

*Ueber die Verbrennung des Wasserstoffes, Kohlenwasserstoffes und einiger anderer Körper in atmosphärischer Luft.*

---

Es ist von mir in meinem Werkchen „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege“ gezeigt worden, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft ein Körper zum Vorschein kömmt, dessen Auftreten man sich aus theoretischen Gründen nicht versehen sollte, ein Körper nemlich, der in hohem Grade bleichende und oxidirende Eigenschaften besitzt. Im voranstehenden Abschnitte habe ich dargethan, dass sich eine ähnliche Materie bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft bildet. Nachdem ich solche Resultate erhalten hatte, musste ich natürlich meine Aufmerksamkeit auf die Verbrennung anderer Stoffe in atmosphärischer Luft richten und es war nun der Wasserstoff zunächst, mit welchem ich Versuche anstellte. Die hiebei erhaltenen Ergebnisse bestehen in Folgendem:

1. Lässt man aus einer engen Oeffnung Wasserstoffgas in die Luft ausströmen und hält man in oder über diesen Strom einen Papierstreifen, der mit Jodkaliumkleister behaftet ist, so bemerkt man an Letzterem, wie sich diess zum Voraus erwarten lässt, durchaus keine Verän-

derung, wie lange man ihn auch der Einwirkung des Gasstromes aussetzen mag.

2. Wird das Wasserstoffgas angezündet und hält man den besagten Kleister über die Flammenspitze, so wird derselbe ziemlich rasch blau gefärbt, im Innern der Flamme eine solche Wirkung aber nicht hervorgebracht. Sehr leicht stellt man den eben beschriebenen Versuch mit einer Döberein'schen Zündmaschine an. Es wird wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass der mit Jodkaliumkleister behaftete Papierstreifen stark mit Wasser befeuchtet sein muss, um denselben während seiner Behandlung über und in der Flamme vor Röstung oder Verbrennung zu schützen.

3. Taucht man eine an beiden Enden offene Glasröhre von etwa einer Linie Durchmesser in eine Lösung von Jodkalium und hält man nun die durch die Capillarität getragene Flüssigkeit über die Spitze einer Wasserstoffgasflamme, so wird besagte Flüssigkeit in sehr kurzer Zeit gelb gefärbt erscheinen und das Vermögen erlangt haben, reinen Stärkekleister zu bläuen.

4. Setzt man in der eben beschriebenen Weise eine sehr verdünnte und desshalb beinahe farbelose Lösung von Kaliumeisencyanür der Einwirkung der Wasserstoffgasflammenspitze aus, so färbt sich schnell die Flüssigkeit merklich gelb und es fällt nun dieselbe die Lösung von chemisch reinem schwefelsaurem Eisenoxidul blau anstatt weiss.

5. Wird weisses Cyaneisen (aus oxidfreiem Eisenvitriol und Kaliumeisencyanür erhalten) in Wasser suspendirt und in eine enge Röhre der besagten Flammenspitze ausgesetzt, so färbt es sich sehr rasch tief blau.

6. Eine Auflösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxidul auf dieselbe Weise behandelt erlangt rasch das Vermögen, die Lösung von Blutlaugensalz blau zu fällen.

7. Hält man ein Röhrchen, das mit Jndigolösung noch merklich blau gefärbtes Wasser enthält, über die Spitze der Wasserstoffgasflamme, so sieht man in kurzer Zeit die blaue Färbung der Flüssigkeit verschwinden und letztere bräunlich gelb werden.

8. Wird wässrige schweflichte Säure der Einwirkung der Flammenspitze ausgesetzt, so erlangt jene bald die Eigenschaft, eine Barytsalzlösung zu fällen.

9. Wasser, in welchem etwas Schwefelblei suspendirt ist, verliert seine Färbung, nachdem auf dasselbe einige Zeit die Flammenspitze eingewirkt hat. Wird ein Papierstreifen, auf welchem sich eine durch Schwefelblei hervorgebrachte Schrift befindet, in befeuchtetem Zustande der Einwirkung der Flammenspitze ausgesetzt, so verschwindet die Schrift.

Stellt man die eben beschriebenen Versuche mit der Spitze der Flamme einer gewöhnlichen Kerze an, so erhält man nur negative Resultate; mir wenigstens ist es noch nicht gelungen, zu einem andern Ergebniss zu gelangen. Ganz anders aber verhält sich die Sache, wenn in diese Flamme ein Luftstrom eingeführt wird in der Weise, wie diess bei Löthrohrversuchen geschieht. In einem solchen Falle kommen Reaktionen zum Vorschein, vollkommen übereinstimmend mit denen, welche so eben beschrieben worden, und ich muss beifügen, dass diese Reaktionen noch stärker sind als diejenigen, welche man mit der Wasserstoffgasflamme erhält. Folgende Thatsachen liefern den Beleg für die Richtigkeit dieser Angabe.

1. Führt man in die gewöhnliche Kerzenflamme mit Hülfe eines Löthrohres einen Luftstrom so ein, dass die innere blaue Flamme von der äussern violetten scharf getrennt erscheint und beide Flammentheile ruhig und ohne das geringste Flackern brennen, so wird ein Papierstreifen mit Jodkaliumkleister behaftet und stark mit Wasser be-

netzt, sich bläuen, wenn man mit demselben die äussere violette Flamme etwas langsam durchschneidet. Selbst wenn diese Operation sehr schnell vollzogen wird, d. h. der Jodkaliumkleister auch nur wenige Augenblicke in besagter Flamme verweilt, entsteht da, wo diese letztere den Kleister geleckt hat, ein violetter Streifen. Taucht man den erwähnten Papierstreifen abwechselnd in die äussere Flamme und in Wasser, so gelangt man dahin, denselben tiefblau zu färben; gerade so, als ob er der Wirkung einer Chlor- oder Ozonatmosphäre ausgesetzt worden wäre.

2. Durchschneidet man mit einem Papierstreifen besagter Art die innere blaue Flamme, so bleibt der Jodkaliumkleister ungefärbt und ist letzterer vorher in der äussern Flamme gebläut worden, so verliert er seine Färbung wieder, wenn man ihn der Einwirkung der innern Flamme aussetzt.

3. Leitet man die Spitze der äussern Flamme auf eine Lösung von Jodkalium, so färbt sich dieselbe rasch gelb und erlangt die Eigenschaft, reinen Stärkekleister zu bläuen.

4. Die äussere Flamme auf eine Lösung von Kaliumeisencyanür gerichtet, färbt letztere gelb und ertheilt ihr das Vermögen, die Lösungen reiner Eisenoxidulsalze blau zu fällen.

5. Weisses in Wasser suspendirtes Cyaneisen wird durch die gleiche Flamme rasch blau gefärbt.

6. Durch Indigolösung merklich stark gebläutes Wasser bleicht sich in der äussern Flamme sehr schnell und wird gelblich braun.

7. Wässrige schweflichte Säure, nur kurze Zeit der Einwirkung der äussern Flamme ausgesetzt, erlangt die Eigenschaft, Barytsalzlösungen zu trüben.

8. Wasser, durch Schwefelblei gebräunt, verliert in der äussern Flamme seine Färbung, wie auch eine mit

Schwefelblei hervorgebrachte Schrift in der gleichen Flamme sich rasch ausbleicht.

Vergleicht man voranstehende Angaben mit denen, welche über die Reactionen der Spitze der Wasserstoffgasflamme vorhin gemacht wurden, so findet man, dass der äussere Theil der gewöhnlichen Kerzenflamme gerade so wirkt, wie die Spitze der Wasserstoffgasflamme; und der obwaltende Unterschied besteht nur darin, erstens dass die Reactionen der erstern stärker als diejenigen der letztern ausfallen, und zweitens dass nicht nur die Spitze der äussern Löthrohrflamme oxidirend und bleichend wirkt, sondern auch diejenigen Theile derselben, welche einwärts und gegen die innere blaue Flamme zu liegen. Ich habe noch nicht genau ausgemittelt, in welchem Theile der äussern Flamme die grösste Wirksamkeit liegt; doch ist so viel gewiss, dass da, wo sich beide Flammentheile begrenzen, keine merkliche Reactionen erhalten werden, diese dagegen sehr auffallend sich zeigen gegen das andere Ende der äussern Flamme hin. — Es wird wohl kaum nöthig sein zu bemerken, dass die Flamme des Weingeistes, des Camphers und anderer organischen Materien sich eben so verhält wie diejenige der Kerze, in dem Falle nämlich, wo in jene ebenfalls ein Luftstrom mit Hülfe des Löthrohres eingeführt wird. Ich habe auch einige vorläufige Versuche mit der Flamme des Phosphors angestellt und gefunden, dass Jodkaliumkleister an der Spitze derselben gebläut wird, falls man durch die Flamme einen Luftstrom gehen lässt. Wie sich die Flammen der Metalle, z. B. diejenige des Zinkes, des Arsens, Kupfers u. s. w. verhalten, habe ich noch nicht zu prüfen die Zeit gehabt; ich zweifle aber kaum daran, dass auch in diesen Flammen unter gegebenen Umständen ein bleichendes und oxidirendes Princip auftreten werde; denn wenn dasselbe bei der Verbrennung so verschiedener Körper, wie es der Wasserstoff und

Phosphor sind, zum Vorschein kommt, so darf man auch erwarten, dass es bei der Verbrennung der Metalle sich bilde.

Was die Flamme des Schwefels betrifft, so sieht man leicht ein, dass in derselben das oxidirende Princip nicht frei auftreten könnte, selbst wenn es sich auch bei der Verbrennung des Schwefels erzeugen sollte. Wir haben weiter oben gesehen, dass schweflichte Säure, der Einwirkung der Spitze der Wasserstoffgasflamme oder der äussern Löthrohrflamme ausgesetzt, die Eigenschaft erlangt, Barytsalzlösungen merklich stark zu trüben. Diese Thatsache scheint zu beweisen, dass die oxidirende Materie, welche bei der Verbrennung des Wasserstoffes u. s. w. auftritt, einen Theil der schweflichten Säure in Schwefelsäure überführt. Es ist nun ein bemerkenswerther Umstand, dass die Schwefelflamme, wenn mit Hülfe des Löthrohres in eine Flasche geblasen, die etwas destillirtes Wasser enthält, letzterem das Vermögen ertheilt, die Lösung von salpetersaurem Baryt merklich stark zu trüben. Aus dieser Thatsache erhellt, dass sich unter den erwähnten Umständen Schwefelsäure bildet und es ist nicht unmöglich, dass diese Säure theilweise wenigstens ihren Ursprung einer oxidirenden Materie verdankt, die sich bei der Verbrennung des Schwefels in atmosphärischer Luft erzeugt.

## *Einige Erörterungen über die im ersten und zweiten Abschnitte mitgetheilten Thatsachen.*

Stellen wir zwischen den verschiedenen chemischen Wirkungen, welche die durch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes in gewöhnlicher Luft entstehende Atmosphäre hervorbringt, eine Vergleichung an, so müssen wir zu der Ueberzeugung gelangen, dass dieselben von einer Materie herrühren, die hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften mit dem Chlor, Brom, Ozon und einigen Sauerstoffsäuren eine auffallende Aehnlichkeit hat; denn es ist, wie wir gesehen haben, eine Substanz, die wie eine eminent electro-negative und oxidirende Materie sich verhält.

Bei der raschen, ebenfalls in der atmosphärischen Luft statt findenden Verbrennung des Wasserstoffes, des Kohlenwasserstoffes u. s. w. tritt in einem bestimmten Flammentheil ein Princip auf, dessen chemisches Verhalten im Wesentlichen übereinstimmt mit der Wirkungsweise derjenigen Materie, die bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes zum Vorschein kommt.

Wenn es nun auch kaum einem Zweifel unterworfen sein dürfte, dass das oxidirende Princip, bei der raschen Verbrennung des reinen Wasserstoffes auftretend, das gleiche sei, welches bei der raschen Verbrennung des Kohlenwasserstoffes und anderer Körper zum Vorschein kommt, so

sind wir doch keinesweges noch zu der Annahme berechtiget, dass das eben erwähnte Princip einerlei sei mit derjenigen oxidirenden Materie, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes entsteht. Die Frage über die Einerleiheit oder Verschiedenheit dieser electro-negativen Substanzen kann offenbar erst dann entschieden werden, wenn wir dieselben einmal im isolirten Zustande kennen. Es lassen sich jedoch jetzt schon an das Auftreten dieser Materien einige Betrachtungen knüpfen, von denen ich glaube, dass sie nicht ganz unzeitig seien und dazu dienen könnten, einiges Licht auf den noch so dunkeln Gegenstand zu werfen.

Unterwerfen wir zunächst die rasche Verbrennung des Wasserstoffgases, die in atmosphärischer Luft bewerkstelliget wird, einer nähern Erörterung. Da wir nach dem dermaligen Stande der Chemie annehmen müssen, dass diese Verbrennung in nichts anderem bestehe, als in der Vereinigung des Wassertoffes mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft, so kann wohl jenes Element keinen Bestandtheil der fraglichen oxidirenden Materie ausmachen und wir werden desshalb den Ursprung der letztern nirgendswo sonst, als in der atmosphärischen Luft, in welcher die Verbrennung des Wasserstoffes statt findet, suchen dürfen. Schon die Chemiker, welche zum Behufe der Ermittelung der Zusammensetzung des Wassers zuerst Wasserstoff in der atmosphärischen Luft verbrannten, geben an, dass sie bei dieser Operation immer salpetersäurehaltiges Wasser erhalten hätten. Eben so bildet sich nach Berzelius Salpetersäure, wenn man Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in einem gewissen Verhältniss zusammenbringt und das Gemenge entzündet. Lässt man nun Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft verbrennen, so wäre es wohl möglich, dass unter diesen Umständen auch etwas Stickstoff, gleichzeitig mit dem Wasserstoff, eine Verbindung mit dem

atmosphärischen Sauerstoff eingienge und Salpetersäure gebildet würde. Gegen diese auf den ersten Anblick so wahrscheinliche Annahme scheinen mir aber folgende Gründe zu sprechen:

1. Jodkaliumkleister wird, wenn selbst etwas conzentrirten und warmen salpetersauren Dämpfen ausgesetzt, die aber frei von jeder Spur salpetrichter Säure sind, nicht gebläut; es wird auch, was eigentlich auf das gleiche hinausläuft, eine verdünnte Lösung von Jodkalium, das frei von jeder Spur von jodsaurem Kali ist, durch chemisch-reine, d. h. von salpetrichter Säure vollkommen freie Salpetersäure nicht gelb gefärbt oder kein Jod ausgeschieden.

2. In Wasser gelöstes Kaliumeisencyanür wird durch Zufügen von vollkommen reiner Salpetersäure nicht in das rothe Cyanür übergeführt.

3. Weisses in Wasser vertheiltes Cyaneisen bläut sich nicht bei Zusatz von chemisch reiner Salpetersäure.

Da nun aber nach obigen Angaben die Spitze der Wasserstoffgasflamme Jodkaliumkleister bläut, das Kaliumeisencyanür in Cyanid umwandelt und das weisse Cyaneisen in Berlinerblau überführt, so können diese Reactionen wohl nicht von Salpetersäure herrühren. Ueberdiess ist noch zu bemerken, dass schon fertig gebildete Salpetersäure bei einer Temperatur so hoch, als diejenige der Wasserstoffgasflamme, zersetzt würde; es ist daher auch nicht anzunehmen, dass Salpetersäure unter Umständen sich erzeuge, unter welchen diese Verbindung zerlegt wird. Wenn aber die fragliche oxidirende und Indigo-bleichende Materie nicht Salpetersäure ist, könnte sie nicht salpetrichte oder Unter-Salpetersäure sein, von welchen wir wissen, dass sie auf Jodkalium und Kaliumeisencyanür zersetzend einwirken und das weisse Cyaneisen augenblicklich blau färben?

Bekanntlich bräunt die Untersalpetersäure und die salpetrichte Säure, in geringen Mengen den Lösungen von Ei-

senoxidulsalzen zugesetzt, letztere schon merklich stark; bei meinen bis jetzt angestellten Versuchen ist es mir aber noch nicht gelungen, eine derartige Reaction zu erhalten, womit übrigens noch nicht gesagt sein soll, dass die fragliche oxidirende Substanz mit salpetrichter Säure nichts zu thun habe, obgleich es mir scheinen will, als ob die Bildung der erwähnten Säure unter den obwaltenden Umständen nicht sehr wahrscheinlich sei. Einige Gründe für diese vorläufige Meinung werde ich noch weiter unten angeben.

Setzen wir den Fall, es wäre die fragliche Substanz nicht salpetrichte Säure, was könnte sie denn sonst sein? Sollte sie in irgend einem Zusammenhange mit der electronegativen Materie stehen, welche sich bei der Einwirkung des Phosphors auf die atmosphärische Luft bildet? Wie wahrscheinlich diess auch erscheinen möchte, so würde es doch jetzt schon zu voreilig sein, auch nur in Form einer Vermuthung irgendwie über diese Fragen sich zu äussern.

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, auffallend und beachtenswerth ist jeden Falles die Thatsache, dass die chemischen Wirkungen der Spitze einer in der gewöhnlichen Luft brennenden Wasserstoffgasflamme wesentlich die gleichen sind, welche eine electrische Ausströmungsspitze hervorbringt; denn in der Nähe der letztern, wie ich diess an einem andern Orte gezeigt habe, wird das Jodkalium zerlegt, das Kaliumeisencyanür in Cyanid umgewandelt werden, Pflanzenfarben zerstört u. s. w.

Allerdings habe ich an der Wasserstoffgasflamme noch nicht den eigenthümlichen Geruch wahrnehmen können, der sich beim Ausströmen der Electricität aus Spitzen oder überhaupt bei electrischen Entladungen, die in der atmosphärischen Luft statt finden, so sehr bemerklich macht; ein Umstand, der mir Beachtung zu verdienen scheint.

Bei diesem Anlass kann ich nicht umhin, noch auf den Einfluss aufmerksam zu machen, den, in manchen Fäl-

len wenigstens, die Temperatur auf die Bildung des oxidirenden Principes, das bei Verbrennungen zum Vorschein kommt, ausüben dürfte. Es scheint nemlich, dass zur Erzeugung desselben eine bestimmte Wärmeintensität erforderlich ist und dass jene nicht statt findet, wenn durch die Verbrennung eines Körpers dieser nöthige Hitzgrad nicht hervorgebracht wird. Einer derartigen Vermuthung gibt nemlich die Thatsache Raum, dass weder die Spitze, noch überhaupt irgend ein Theil der gewöhnlichen Kerzen- oder Weingeistflamme eine merkliche Wirkung auf Jodkaliumkleister u. s. w. hervorbringt, dass aber die oben beschriebenen Reactionen eintreten, so bald man einen Luftstrom in die besagten Flammen einführt, d. h. die Temperatur der letztern erhöht. Wenn nun die Wasserstoffgasflamme eines solchen Luftstromes nicht bedarf, um die erwähnten Wirkungen zu veranlassen, so könnte diess darin seinen Grund haben, dass die Temperatur dieser Flamme schon an und für sich merklich höher ist, als diejenige der gewöhnlichen Kerzenflamme u. s. w.

Was nun die oxidirende Materie betrifft, die bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes zum Vorschein kommt, so scheint mir, als ob es als eine ausgemachte Sache angesehen werden dürfte, dass sie mit Untersalpetersäure oder salpetrichter Säure nichts zu thun habe. Die Flüssigkeit, die wir weiter oben „Versuchsflüssigkeit“ genannt, kann mit der fraglichen oxidirenden Substanz so stark geschwängert werden, dass dieselbe schon merkliche Mengen von Jodkalium zu zersetzen vermag. Eine derartige Flüssigkeit sollte nun, falls die darin enthaltene oxidirende Materie wirklich Untersalpetersäure oder salpetrichte Säure wäre, Eisenoxidulsalzlösungen schwarzbraun färben, was aber durchaus nicht geschieht. Ueberdiess besitzt die fragliche Flüssigkeit nicht entfernt den so leicht erkennbaren und karakteristischen Geruch der fraglichen Säuren,

auch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, durch Behandlung der erwähnten Flüssigkeit mit Kali Salpeter zu erhalten. Wenn nun aber die in Rede stehende Substanz nicht salpetrichte Säure, nicht Untersalpetersäure ist, darf man dann vermuthen, dass sie eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte saure Materie sei? Meines Wissens gibt es keine Verbindung dieser Art, welche bleichende und oxidirende Eigenschaften besässe; wenigstens kenne ich keine Säure, die aus den genannten Elementen bestünde und Reactionen zeigte, ähnlich denen, welche wir mit unserm electro-negativen Körper erhalten. Aus Gründen der Analogie können wir daher die vorhin gestellte Frage kaum in bejahendem Sinne beantworten, und es scheint eine chemische Möglichkeit zu sein, dass die fragliche Substanz dieselbe sei, welche bei der Verbrennung des Wasserstoffes, des Kohlenwasserstoffes u. s. w. zum Vorschein kommt und dass sie ihren Ursprung in den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft nimmt.

Vergleichen wir die chemischen Reactionen, welche das bei der raschen Verbrennung des reinen Wasserstoffgases oder des Kohlenwasserstoffgases entstehende oxidirende Princip, wie auch die analoge, bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes auftretende Materie veranlasst, mit denjenigen Reactionen, die man mit der Substanz erhält, welche bei der langsamen in der atmosphärischen Luft stattfindenden Verbrennung des Phosphors zum Vorschein kommt, so können wir nicht umhin, eine grosse Uebereinstimmung zwischen diesen Wirkungen wahrzunehmen, die in der That im Wesentlichen die gleichen sind, wie aus nachstehenden Angaben zur Genüge erhellt. Das auf chemischem Wege erzeugte Ozon zeigt nemlich folgendes Verhalten:

1. Es zersetzt das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod.

2. Es zersetzt den Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod.

3. Es zerlegt das Bromkalium (langsam) unter Ausscheidung von Brom.

4. Es ändert das Kaliumeisencyanür in Cyanid um.

5. Es färbt das weisse Cyaneisen plötzlich tiefblau.

6. Es zerstört mit grosser Energie das Indigoblau.

7. Es wandelt das Jod in Berührung mit Wasser in Jodsäure um.

8. Eine aus Schwefelblei gebildete Schrift wird in einer Ozonatmosphäre schnell entfärbt, einige andere Schwefelmetalle, wie z. B. der Kermes erleiden darin eine ähnliche Veränderung.

9. Es führt schweflichte Säure in Schwefelsäure über.

10. Schwefelwasserstoff, mit hinreichend viel Ozon behandelt, verliert seinen Geruch und das Vermögen, Metallsalzlösungen, z. B. diejenige des Bleizuckers zu fällen.

11. Die leichter oxidirbaren Metalle mit Ozon zusammengebracht, heben die Wirkungen des letztern auf.

Wie weiter oben gezeigt worden, bewirkt die durch die unvollkommene Verbrennung des Aetherdampfes entstehende Atmosphäre alle die so eben angegebenen Reactionen ohne irgend eine Ausnahme; es müssen jedoch hier einige Unterschiede hervorgehoben werden, welche zwischen der vorhin erwähnten Atmosphäre und dem Ozon statt finden.

1. Eine Ozonatmosphäre kann man täglich Wochen lang mit Wasser schütteln, ohne dass jene von diesem gänzlich aufgenommen würde, während die bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes entstehende electro-negative Materie bei der Behandlung mit Wasser sofort und gänzlich von diesem gelöst wird.

2. Das Ozon zerstört gleich leicht das Lackmusblau wie den Indigo, während die andere Materie letzteren

zwar leicht und vollständig vernichtet, auf die Lackmusfarbe dagegen viel schwächer zerstörend einwirkt. Es ist mir in der That noch nicht gelungen, diese durch die aus der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes hervorgehende Atmosphäre vollständig auszubleichen.

3. Das Ozon vermag, wie oben schon bemerkt worden, das Platin kräftig negativ zu polarisiren, während die andere Materie diess zu thun nicht vermag.

Trotz dieser Unterschiede wäre es indessen vielleicht doch möglich, dass die beiden verglichenen Materien einerlei chemische Natur hätten und die angegebenen Verschiedenheiten nur darauf beruheten, dass das bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes entstehende electro-negative Princip noch mit einem andern Körper vergesellschaftet wäre.

Merkwürdig ist es auf jeden Fall, dass sowohl bei der langsamen als raschen Verbrennung einer Anzahl der verschiedensten Körper in atmosphärischer Luft Materien zum Vorschein kommen, welche in einem ausgezeichneten Grade oxidirende und bleichende Eigenschaften besitzen, und es verdient diese allgemeine Thatsache meinem Dafürhalten nach die volle Aufmerksamkeit der Chemiker.

Was nun zunächst der genauesten Erforschung unterworfen werden muss, ist die Verbrennung des Wasserstoffes, Kohlenwasserstoffes, Aetherdampfes u. s. w. bewerkstelliget in chemisch reinem Sauerstoffgas; denn es ist von grösster theoretischer Wichtigkeit zu wissen, ob unter diesen Umständen ebenfalls oxidirende und bleichende Materien erzeugt werden, oder ob zur Bildung derselben die Anwesenheit von Stickstoff eine unerlässlich nothwendige Bedingung ist. Was das Ozon betrifft, so habe ich schon früher gezeigt, dass dasselbe in reinem Sauerstoff nicht zum Vorschein kommt.

In Bezug auf den so eben berührten Gegenstand habe

ich nur einen einzigen Versuch angestellt, darin bestehend, dass ich nascirenden Sauerstoff auf Weingeist einwirken liess. Es wurden nemlich Mangansuperoxid, Schwefelsäure Weingeist und Wasser in denjenigen Verhältnissen zusammengebracht, in welcher diese Materien zum Behufe der Darstellung des Aldehydes angewendet werden. Das hiebei erhaltene Destillat brachte nun keine einzige derjenigen Reactionen hervor, welche man mit der so oft erwähnten Probeflüssigkeit erhält: Jodkaliumkleister wurde damit nicht gebläut, das Kaliumeisencyanür nicht in Cyanid, das weisse Cyaneisen nicht in Berlinerblau umgewandelt u. s. w. Aus diesem Versuche erhellt daher zur Genüge, dass bei der Einwirkung des nascirenden Sauerstoffes auf Weingeist die electro-negative Materie nicht entsteht, welche bei der langsamen, in atmosphärischer Luft statt findenden Verbrennung des Alkohol- oder Aetherdampfes zum Vorschein kommt.

Wenn nun aus dieser negativen Thatsache auch noch kein sicherer Schluss gezogen werden darf auf die Art und Weise, in der reiner gasförmiger Sauerstoff auf Aether- oder Weingeist bei der langsamen oder raschen Verbrennung in jenem Gase einwirkt, so scheint sie doch der Vermuthung Raum zu geben, dass unter den erwähnten Umständen reiner Sauerstoff zur Erzeugung der fraglichen oxidirenden und bleichenden Materie nicht hinreichen dürfte.

Ich kann nicht umhin hier noch einige Worte über das Athmen zu sagen, das, wie wohl bekannt, mit der Bildung von Wasser und Kohlensäure, die bei der erwähnten physiologischen Operation ausgeathmet werden, in so engem Zusammenhange steht. Dass die beim Athmen in das Innere des Körpers eingeführte atmosphärische Luft eine chemische Veränderung im Blute bewerkstelliget, ist eine unbestrittene Thatsache. Wo und wie nun auch diese Luft auf das Blut einwirkt, so viel darf jedenfalls als aus-

gemacht angesehen werden, dass die besagte chemische Thätigkeit in einer Oxidation oder in einer theilweisen und langsamen Verbrennung des Blutes besteht.

Aus den weiter oben angeführten Thatsachen scheint der Schluss gezogen werden zu dürfen, dass bei der Verbrennung aller Körper, welche in atmosphärischer Luft entweder auf eine langsame oder rasche Weise statt findet, Ozon oder eine demselben ähnliche Materie zum Vorschein kommt. Hieraus erhellt nun auch nicht nur die Möglichkeit, sondern sogar die Wahrscheinlichkeit, dass während der Einwirkung der Luft auf das Blut ebenfalls eine derartige Substanz gebildet oder ausgeschieden werde. Nach den vorläufigen Versuchen, die ich über diesen Gegenstand angestellt, enthält zwar die ausgeathmete Luft keine Spur eines solchen Körpers; es begreift sich indessen leicht, dass dieses negative Resultat keineswegs gegen die Richtigkeit der eben geäusserten Vermuthung spricht; denn es wäre sehr wohl möglich, dass die electro-negative Materie im Augenblicke ihrer Entbindung sofort anderweitige Verbindungen eingienge und im Blute zurückgehalten würde. Wäre nun für die Bildung einer solchen Materie die Anwesenheit des Stickstoffes unerlässlich nothwendig und fände besagte Bildung auch bei der Einwirkung der Luft auf das Blut statt, so würde sich hieraus ergeben, dass beim Athmen der Stickstoff eine andere als blos passive Rolle spielte und auf eine positive Weise zur Umänderung des Blutes beitrüge.

Nach der unter den Physiologen herrschenden Ansicht dient die Anwesenheit des Stickstoffes in der atmosphärischen Luft beim Athmen zu nichts Anderem als zur Ermässigung der oxidirenden Wirkung oder zur Verdünnung des Sauerstoffes. Ist diese Ansicht wirklich gegründet, so müsste ein Thier in reinem Sauerstoffgas, dessen Dichtigkeit um das Fünffache geringer wäre als die des gewöhn-

lichen Gases, für die Dauer gerade so gut als in atmosphärischer Luft zu leben vermögen. Das Gleiche müsste auch der Fall sein in einem Luftgemenge, das zu einem Fünftel aus Sauerstoff und zu vier Fünfteln aus einem für die thierische Oekonomie völlig indifferenten Gas bestünde.

Nun versichern uns die Physiologen, dass das Einathmen des reinen Sauerstoffgases, ohne nachtheilige Wirkungen hervorzubringen, nicht lange statt finden könne; diese Angabe dürfte sich aber nur auf das Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit, nicht aber auch auf das verdünnte beziehen; mir wenigstens sind keine Athmungsversuche bekannt, die in fünffach verdünntem Sauerstoff angestellt worden wären.

Vom Wasserstoffgas darf vielleicht angenommen werden, dass es an und für sich gegen den thierischen Organismus oder gegen das Blut völlig unthätig sich verhalte und keinerlei Art von chemischer Wirkung in demselben hervorbringe. Wäre dem wirklich so und würde der Sauerstoff allein auf das Blut verändernd einwirken und der Stickstoff in der Atmosphäre nur als Verdünnungsmittel dienen, so ist klar, dass ein Luftgemeng, aus einem Fünftel Sauerstoff und vier Fünfteln Wasserstoff (dem Volumen nach) zusammengesetzt, physiologisch gerade so wirken müsste wie die gewöhnliche Luft. Es lehrt aber die Erfahrung, dass diess nicht der Fall ist und ein Thier in der oben erwähnten künstlichen Atmosphäre nicht auf die Dauer leben kann. Aus dieser Thatsache hat man nun den Schluss ziehen wollen, dass der Wasserstoff positiv schädlich auf den Organismus einwirke. Es ist aber offenbar, dass eine solche Folgerung erst dann gezogen werden dürfte, wenn einmal sicher erwiesen wäre, dass der Stickstoff beim Athmen keine andere als passive Rolle, nur diejenige eines Moderators spielte, welcher Beweis noch keineswegs geleistet ist. Setzen wir den Fall, dass der Stick-

stoff eine ganz eigenthümliche und positive Verrichtung bei der Blutumänderung zu erfüllen habe, so sieht man leicht ein, dass er durch kein anderes Gas ersetzt werden könnte, selbst nicht durch ein solches, das absolut indifferent gegen den Organismus und das Blut sich verhielte. Es würde ein derartiges Gas dem Blute ein ihm nothwendiges Material nicht liefern können und müsste eben desshalb auf eine negative Weise nachtheilige Wirkungen hervorbringen. Möglich ist es nun, dass die Schädlichkeit des Wasserstoffes und anderer indifferenten Gase eine solche negative Ursache hat.

Die Frage: ob der Sauerstoff allein die Blutveränderung bewerkstelliget, ob der Stickstoff der Atmosphäre dabei nur als Verdünnungsmittel dient und ob der letztere Körper die einzige Gasart ist, welche gegen den Organismus völlig indifferent sich verhält, scheint mir für die Physiologie von grosser Wichtigkeit zu sein und vielleicht dürfte dieselbe nur durch das Ergebniss der Versuche beantwortet werden können, die man mit Thieren in fünffach verdünntem Sauerstoffgas anstellt. Können dieselben in einer so beschaffenen Atmosphäre nicht für die Dauer leben, so sind wir wohl berechtigt, aus einer solchen Thatsache den Schluss zu ziehen, dass der Stickstoff zur normalen Blutveränderung wesentlich und auf eine positive Weise beitrage und eben hierin der Grund liege, wesshalb kein anderes auch noch so indifferentes Gas an die Stelle des Stickstoffes gesetzt werden könne, ohne dass dadurch nachtheilige Wirkungen im thierischen Organismus veranlasst werden. Welche Verrichtung nun aber auch der Stickstoff beim Athmen zu vollziehen haben mag, jedenfalls dürfte der Umstand, dass bei den in der atmosphärischen Luft stattfindenden Verbrennungen der Körper eine electro-negative Materie zum Vorschein kommt, der Beachtung der Physiologen werth sein, indem es als möglich

erscheinen muss, dass die gleiche Substanz auch beim Athmen der Thiere, d. h. während der langsamen und theilweisen Verbrennung des Blutes derselben erzeugt werde und an der Bewerkstelligung und Veränderung dieser Flüssigkeit Theil nehme.

Ehe ich diese Arbeit schliesse, sei es mir gestattet noch einige Bemerkungen über die Löthrohrflamme zu machen, da mehrere der weiter oben mitgetheilten Thatsachen in einem nahen Bezug zu derselben zu stehen scheinen.

Schon seit geraumer Zeit ist bekannt, dass gewisse Theile der besagten Löthrohrflamme zu oxidiren vermögen, während andere Theile derselben ein entgegengesetztes Verhalten zeigen und gewissen oxidirten Körpern ihren Sauerstoff entziehen; wesshalb man auch von einer oxidirenden und desoxidirenden Flamme redet. Die durch die Löthrohrflamme bewerkstelligten Reductionen schreibt man den noch unverbrannt gebliebenen Gastheilen, die Oxidation aber dem stark erhitzten und in der Nähe der Flammenspitze liegenden Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu.

Aus den oben mitgetheilten Beobachtungen scheint mir nun zu erhellen, dass es nicht einzig und allein freier und erhitzter Sauerstoff ist, welchem die äussern Theile der Löthrohrflamme ihr Oxidationsvermögen verdanken; denn wenn, wie wir gesehen haben, es Thatsache ist, dass diese äussern Flammentheile Jodkalium zerlegen, gelbes Blutlaugensalz in rothes umwandeln, Indigoblau zerstören u. s. w. und diese Reactionen nicht von freiem Sauerstoff bewerkstelliget werden können, so muss die oben besprochene eigenthümliche electro-negative Materie, die in und vor dem äussern Theil der Löthrohrflamme zum Vorschein kommt, bei der durch die letztere verursachten Oxidation der Körper eine nicht ganz unwesentliche Rolle spielen.

## Nachtrag zum ersten Abschnitt:

*Ueber die langsame Verbrennung des Aetherdampfes.*

---

Seit die erwähnte Abhandlung gedruckt ist, habe ich über die oxidirende Materie, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft entsteht, weitere Versuche angestellt und die von mir erhaltenen Ergebnisse sind von einer solchen Art, dass sie meine Vermuthung: es möchte jene Materie aus einer eigenthümlichen electro-negativen Substanz und dem electro-positiven Aetherin (dem ölbildenden Gas) zusammengesetzt sein, vollkommen zu bestätigen scheinen. — Wegen den vielen Eigenschaften, welche das fragliche oxidirende Princip mit dem Ozon gemein hat und in Folge des Umstandes, dass die Probeflüssigkeit mit Jodkalium Jodätherin liefert, vermuthete ich, dass die bei der langsamen Verbrennung des Aethers sich bildende eigenthümliche Materie ausser dem Aetherin auch noch Ozon enthalte. Der einfachste Weg, die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, schien mir darin zu bestehen, das auf chemischem Wege erzeugte Ozon mit dem ölbildenden Gas in unmittelbare Wechselwirkung zu setzen. Da nämlich das Ozon, wie diess aus spätern Angaben noch mehr erhellen wird, in so vielen Beziehungen dem Chlor ähnlich ist und dieses letztere so leicht mit dem Aetherin sich vereiniget, so stand

zu erwarten, dass auch das Ozon mit der gleichen Materie eine Verbindung eingehen werde. Dem ist nun in der That auch so, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Bekanntlich besitzt das Ozon nach meinen Erfahrungen das Vermögen, das Platin negativ zu polarisiren, während das ölbildende Gas dem gleichen Metall positive Polarität ertheilt. Die electromotorischen Eigenschaften des Chlors sind, wie diess früher von mir gezeigt worden, mit denen des Ozons vollkommen übereinstimmend. Da nun das electro-negative Chlor mit dem electro-positiven Aetherin schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch sich verbindet, um das Elaylchlorür oder Chloräther in zu bilden, diese Verbindung aber in volta'scher Hinsicht vollkommen indifferent sich verhält, so erhellt hieraus, dass eine Chloratmosphäre durch Aetherin und eine Aetherinatmosphäre durch Chlor vollständig und augenblicklich depolarisirt werden kann, und dass dieser volta'sche-neutrale Zustand eintritt, wenn beide Gase in dem Verhältnisse zusammengebracht werden, in welchem sie das Elaylchlorür bilden. Verhält sich nun das Ozon zum ölbildenden Gas wie das Chlor, so muss jenes (das Ozon) auch durch Aetherin und dieses durch Ozon depolarisirt werden können. Eine solche gegenseitige Depolarisation findet nun in der Wirklichkeit auch statt. Lässt man in einen Ballon, dessen Luft in gewöhnlicher Weise möglichst stark ozonisirt worden, ölbildendes Gas (aus Weingeist bereitet) treten, so verliert die Ozonatmosphäre augenblicklich ihr negatives Polarisationsvermögen und verhält sich voltaisch neutral, falls ihr nicht zu viel Aetherin zugefügt worden. In dieser Hinsicht wirkt also das Aetherin auf Ozon gerade so, wie jene Verbindung auf freies Chlor reagirt. Wie nun in letzterem Falle der Geruch des Chlors und des Aetherins verschwindet und ein neuer Geruch auftritt, so geschieht diess bei der Reaction des Ozons auf das Aetherin. Ist

volta'sche Neutralität eingetreten, so riecht man weder Ozon noch ölbildendes Gas, dagegen bemerkt man einen äusserst stechenden Geruch, der demjenigen vollkommen gleich ist, welcher sich bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in atmosphärischer Luft entwickelt. Das gleiche riechende Princip, wenn es in das Auge dringt, zwingt dieses zum Thränenerguss, gerade wie diess der langsam verbrennende Aetherdampf thut.

Wenn nun diese Thatsachen der Vermuthung Raum geben, dass bei der Reaction des Ozons auf Aetherin dieselbe Verbindung sich erzeuge, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommt, so dürften folgende Angaben diese Vermuthung zur völligen Gewissheit erheben. Hängt man in einer durch Aetherin voltaisch neutralisirten Ozonatmosphäre einen mit Jodkaliumkleister behafteten Papierstreifen auf, so bläut sich dieser sofort, gerade so, wie es in einer Flasche geschieht, worin Aetherdampf langsam verbrannt worden.

Aus Schwefelblei bestehende Schriftzüge werden ausgebleicht, weisses Cyaneisen plötzlich tiefblau gefärbt u. s. w. Schüttelt man die neutralisirte Ozonatmosphäre mit Wasser, so erlangt dieses alle die Eigenschaften, welche die in obiger Abhandlung unter dem Namen „Probeflüssigkeit" bezeichnete Auflösung besitzt. Jenes Wasser besitzt nämlich das Vermögen, Jodkalium unter Ausscheidung von Jod zu zerlegen, das gelbe Kaliumeisencyanür in das rothe Cyanür überzuführen, die schweflichte Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, das durch Indigo gebläute Wasser zu bleichen u. s. w. Ich brauche hier kaum zu bemerken, dass diese Reactionen nicht von freiem Ozon herrühren, denn schüttelt man dieses auch noch so lange mit Wasser, so löst es sich als solches so gut als gar nicht auf.

Werden mit Wasser mehrere Ballone, in welchen man

Ozon und Aetherin hatte zusammen treten lassen, geschüttelt, so erhält man eine etwas beissende Flüssigkeit, welche, wenn mit Jodkalium versetzt und bis zum Sieden erhitzt, erst etwas Joddampf entwickelt und dann den Faraday-schen Jodkohlenwasserstoff oder das Elayljodür liefert. Die fragliche Flüssigkeit verhält sich demnach gerade so gegen das Jodkalium, wie das Wasser, das mit einer aus der langsamen Verbrennung des Aethers entstandenen Atmosphäre geschüttelt worden ist.

Aus diesen Thatsachen scheint jetzt schon mit Gewissheit hervorzugehen:

1) Dass bei der Reaction des Ozons auf ölbildendes ganz dieselbe Verbindung entsteht, welche sich bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfs in atmosphärischer Luft erzeugt.
2) Dass diese Verbindung aus Ozon und Aetherin bestehe, und
3) Dass dem Ozonätherin der stechende Geruch angehöre, welcher bei der langsamen Verbrennung des Äther- oder Weingeistdampfes zum Vorschein kommt.

Da nach den Ergebnissen meiner neuesten Untersuchungen (siehe weiter unten) das Ozon bis auf seine geringfügigsten Reactionen hinaus die schlagendste Aehnlichkeit mit dem Chlore zeigt, so erscheint es wahrscheinlich, dass das Ozonätherin eine dem Elaylchlorür analoge Zusammensetzung habe, d. h. dass es aus einem Equivalent ölbildenden Gases und einem Equivalent Ozon bestehe. Was die Natur des Ozons selbst betrifft, so können wir es gemäss der von mir in der neuesten Zeit erhaltenen Resultaten kaum für etwas anderes als für eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff betrachten; da aber das Ozon durch mehrere seiner Eigenschaften wesentlich vom Thenard'schen Wasserstoffsuperoxid sich unterscheidet, z. B. durch seinen Geruch, Unauflöslichkeit in

Wasser, durch das Vermögen metallisches Silber zu oxidiren, das Bleioxidhydrat in das Hyperoxid überzuführen u. s. w., so muss es entweder eine Zusammensetzung haben, verschieden von derjenigen des gewöhnlich oxidirten Wassers, oder muss von diesem eine isomere Modification seyn.

Gehen wir von der letztern Ansicht aus, die viele Wahrscheinlichkeit für sich haben möchte und nehmen wir an: das Ozonätherin sei dem Chlorätherin analog zusammengesetzt, so würde die Bildung des Ozonätherins, welche bei der langsamen Verbrennung des Aether- oder Weingeistdampfes statt findet, leicht begreiflich sein. Den Aether können wir betrachten als zusammengesetzt aus zwei Equivalenten ölbildenden Gases und einem Equivalent Wassers; würde nun letzteres durch zwei Equivalente Ozons ersetzt, so erhielten wir zwei Equivalente Ozonätherins aus einem Equivalent Aethers. Was den Weingeist betrifft, so brauchte derselbe nur ein Equivalent Sauerstoff aufzunehmen oder vielmehr sein Equivalent Wasser mit einem Equivalent Ozon zu vertauschen, um in Ozonätherin verwandelt zu werden.

Wie nun der Phosphor, auf eine uns freilich noch ganz unerklärliche Weise, bei seiner langsamen Verbrennung den mit ihm in Berührung stehenden atmosphärischen Sauerstoff bestimmt mit dem anwesenden Wasserdampf zu Ozon sich zu vereinigen, so verursacht auch der in langsamer Verbrennung begriffene Aether- oder Weingeistdampf die Bildung von Ozon; da aber im Augenblicke des Auftretens dieser Verbindung dieselbe einen gasförmigen Stoff, nämlich das Aetherin selbst, oder das erste oder zweite Aetherinhydrat (den Aether oder den Weingeist) vorfindet, zu welchem sie eine grosse chemische Affinität hat, so vereiniget sich das Ozon mit dem Aetherin und bildet damit die stechend riechende Materie, welche bei

der langsamen Verbrennung des Aether- oder Weingeistdampfes zum Vorschein kommt.

Nicht unwahrscheinlich ist es, dass das Ozon auch eine Rolle spielt bei der Bildung anderer Produkte, welche der Weingeist und der Aether unter gewissen Umständen liefern, dass unter seiner Vermittelung namentlich die Erzeugung des Aldehydes,[1]) der Essigsäure u. s. w. zu Stande kommt. Eben so dürfte die gewöhnliche Essigbildung mit dem Ozon zusammenhängen; und auch der merkwürdige Einfluss, den fein zertheiltes Platin auf Weingeist, mit atmosphärischer Luft in Berührung stehend, ausübt, könnte möglicher Weise darauf beruhen, dass dieses Metall durch katalytische Thätigkeit die Bildung von Ozon veranlasste und der Sauerstoff des letztern es wäre, der durch Wasserstoffentziehung und Oxidation den Weingeist in Essigsäure verwandelte. Gewisse organische, die Essigbildung fördernde Substanzen möchten auf gleiche Weise wirken. Vielleicht rührt selbst die langsame Verbrennung des Wasserstoffes in atmosphärischer Luft, durch Platin bewerkstelliget, davon her, dass dieses Metall erst die Bildung von Ozon veranlasst und dieses dann im Augenblick der Erzeugung seinen Sauerstoff auf den mit ihm in Berührung kommenden Wasserstoff überträgt.

Wie dem nun aber auch sein mag, so lässt sich kaum in Abrede stellen, dass bei der langsamen Verbrennung des Aether- oder Weingeistdampfes ganz die gleiche Materie erzeugt wird, welche bei der langsamen Verbren-

---

[1]) In Bezug auf den Aldehyd will ich bemerken, dass derselbe als eine Verbindung des Acetyls mit Ozon, d. h. als Acetylozonid angesehen werden kann, entsprechend dem Acetylchlorid. Der Aldehyd ist $= C_4 H_4 O_2$; betrachten wir das Ozon als $\dot{H}\,O$ und denken wir dasselbe mit einem Equivalent Acetyl verbunden, so hätten wir $C_4 H_3 + \dot{H}\,O = C_4 H_4 O_2$. Acetylchlorid ist bekanntlich $C_4 H_3 + Cl$.

nung des Phosphors zum Vorschein kommt, und dass diese Materie ein so kräftiges Oxidationsmittel ist, dass es seinen Sauerstoff an eine grosse Anzahl oxidirbarer Körper sowohl unorganischer als organischer Art schon bei gewöhnlicher Temperatur abgibt. Die Bildung dieses Körpers muss sehr auffallend erscheinen, wenn man die Umstände berücksichtiget, unter welchen sie zu Stande kommt; es sind höchst oxidirbare Körper erforderlich, um das so kräftig oxidirende Ozon zu erzeugen, ein Umstand, der nach meiner Ansicht in hohem Grade geeignet ist, das Interesse der Chemiker in Anspruch zu nehmen, da man sich aus theoretischen Gründen gerade des Gegentheiles versehen sollte.

Schliesslich nur noch eine Bemerkung über die in der obigen Abhandlung angeführte Thatsache, dass viele Metalle der Probeflüssigkeit das oxidirende Princip entziehen und in Salze verwandelt werden. Diess ist namentlich auch mit dem Quecksilber der Fall. Wie es scheint, beruht diese Salzbildung zunächst auf einer durch das Ozon bewerkstelligten Oxidation der Metalle und dann auf einer Verbindung der hiedurch entstandenen Oxide mit den bei der langsamen Verbrennung des Aethers sich erzeugenden Säuren. Unter diesen befindet sich nach Angabe der Chemiker namentlich Acetylige und Ameisensäure, welche bekanntlich die Eigenschaft haben, leicht desoxidirbare Metalloxide zu reduciren. Wird unsere Probeflüssigkeit mit Quecksilber geschüttelt, bis zum völligen Verschwinden des in ihr enthaltenen oxidirenden Princips und dann bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich metallisches Quecksilber aus, welches Ergebniss aus der Einwirkung der genannten Säuren auf das Quecksilber sich leicht begreift.

Wie lückenhaft und unvollkommen auch noch die voranstehende Arbeit ist, so habe ich doch nicht angestanden,

dieselbe zu veröffentlichen, und diess in der Absicht gethan, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen Gegenstand zu lenken, von dem ich glaube, dass er trotz der schönen über ihn namentlich von Liebig angestellten Untersuchungen doch noch weit davon entfernt ist, vollkommen verstanden zu sein. Ich werde, so weit es mir meine anderweitigen Beschäftigungen gestatten, an der weiteren Aufhellung der von mir ermittelten neuen Thatsachen selbst arbeiten, freuen soll es mich aber, wenn auch andere Chemiker dasselbe Ziel verfolgen.

## *Das Ozon mit dem Chlor verglichen.*

Viele wesentliche Eigenschaften des Ozons sind mit denen des Chlors so übereinstimmend, dass ich jenes mit diesem zusammenstellte und längere Zeit für einen einfachen Körper zu halten geneigt war. Da die Ergebnisse meiner neuern Untersuchungen über das Ozon es im hohen Grade wahrscheinlich machen, dass diese riechende Materie eine höhere Oxidationsstufe des Wasserstoffs, oder wenn man lieber will, eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff ist, so müssen wir freilich das Ozon seiner Zusammengesetztheit halber vom Chlor wieder entfernen, falls wir nämlich letzteres, der heutigen Theorie gemäss, als einen einfachen und somit sauerstofflosen Körper betrachten.

Da aber die Einfachheit und Sauerstofflosigkeit des Chlors keineswegs eine erwiesene Sache ist und bekanntlich alle die durch diesen Körper veranlassten chemischen Wirkungen nach der ältern von Berzelius so lange vertheidigten Theorie eben so gut, als nach der Davy'schen Ansicht erklärt werden können, so scheint mir gerade die Existenz des Ozons dazu aufzufordern, die beiden Theorien aufs Neue zum Gegenstand der Untersuchung und Vergleichung zu machen. Gründe der theoretischen Bequemlichkeit und der Analogie waren es vorzugsweise, welche die Chemiker bestimmten, die alte Ansicht zu verlassen.

Weil das Cyan mit dem Quecksilber eine Verbindung bildet, ähnlich dem Chlorquecksilber; weil der gleiche Körper mit Sauerstoff eine Säure erzeugt; weil das Cyan mit dem Wasserstoff zu einer Verbindung zusammentritt, die einige Analogie zeigt mit dem Chlorwasserstoff; weil selbst bei den höchsten Temperaturen das Chlor den so leicht oxidirbaren Kohlenstoff nicht angreift; weil die trockene hypothetische Salzsäure nicht darstellbar und weil endlich als Erklärungsmittel die neue Ansicht bequemer als die ältere ist, desshalb gab man die sonst so genügende Theorie von Berthollet auf und setzte an ihre Stelle die Davy'sche. Eine Summe von Analogien opferte man aber der neuen Erklärungsweise auf, welche Summe grösser ist, als diejenige, welcher zu lieb die jetzt herrschende angenommen wurde. Die zahlreiche Klasse von salzsauren Salzen, die eine so grosse Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen haben, musste der neuen Theorie gemäss von einem ganz andern Gesichtspunkt betrachtet werden; ja, weil zwischen beiden Reihen salinischer Körper die Analogien zu schlagend waren, sah man sich gezwungen, die Ansicht über die Sauerstoffsalze, wie über die Sauerstoffsäuren zu verändern und eine grosse Anzahl hypothetischer, dem Chlor oder dem Ozon analoger zusammengesetzter Salzbilder zu ersinnen, von denen aber eben so wenig, als die alte trockene Salzsäure, auch nur ein einziger dargestellt worden wäre. — Des Willkührlichen und Hypothetischen hat daher die neuere Ansicht allerwenigstens eben so viel, wo nicht mehr, als die alte Theorie, und in dieser Beziehung scheint jene vor dieser keine besondere Vorzüge zu besitzen.

Ehe ich weiter in die Würdigung beider Chlortheorien eintrete, sei es mir gestattet, die Aehnlichkeit hervorzuheben, welche zwischen dem Ozon und dem Chlor besteht.

1) Wenn wir das Ozon auch noch nicht völlig isolirt kennen, so wissen wir doch, dass es bei gewöhnlicher Temperatur dampf- oder gasförmig existiren kann. Das Chlor besitzt unter den gleichen Umständen ebenfalls die Gasform.
2) Im möglichst conzentrirten Zustande, in welchem das Ozon bis jetzt hat dargestellt werden können, hat es einen Geruch, der an denjenigen des Chlores, Bromes und Jodes gleichzeitig erinnert und mit dem Geruch keines andern Körpers verglichen werden kann.
3) Das Ozon polarisirt, wie das Chlor, Brom und Jod, das Gold und Platin äusserst kräftig und zwar im negativen Sinne.
4) Das Ozon wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von den meisten Metallen, ähnlich dem Chlor, verschluckt. Kennen wir ersteres einmal im reinen Zustand, so zweifle ich kaum, dass in demselben viele Metalle mit Licht- und Wärmeentwickelung gerade so verbrennen, wie im Chlorgas.
5) Das Ozon wird, wie das Chlor, schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Phosphor unter mässiger Wärme- und Lichtentwickelung aufgenommen.
6) Das Ozon wird, wie das Chlor, vom Jod verschluckt.
7) Das Ozon zersetzt plötzlich und schon bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelwasserstoff, wie andere analog zusammengesetzte gasförmige Wasserstoffverbindungen und bekanntlich wirkt das Chlor auf die gleiche Weise.
8) Das Ozon verbindet sich mit dem ölbildenden Gas wie das Chlor.
9) Schweflichte Säure wird durch das Ozon in Schwefelsäure übergeführt in ähnlicher Art, wie diess durch Chlor geschieht.
10) Das Ozon zersetzt das Bromkalium, das Jodkalium,

das Kaliumeisencyanür und auch das Chlor bewerkstelliget die gleichen Zersetzungen.

11) Das Ozon wie das Chlor wandelt eine Reihe metallischer Oxide in Superoxide um.

12) Das Ozon bleicht, wie das Chlor, Schwefelblei und andere Schwefelmetalle.

13) Das Ozon zerstört, wie das Chlor, alle Pflanzenfarben vollständig und mit grosser Energie.

14) Das Ozon endlich, wenn in gehöriger Menge eingeathmet, veranlasst catarrhalische Affectionen, ganz ähnlich denen, welche das Chlor verursacht.

Wenn es nun kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass die angeführten Wirkungen des Ozons von einem Theil des in ihm gebundenen Sauerstoffs herrühren; wenn die Berthollet'sche Ansicht mit keiner einzigen der bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen im Widerspruch steht und nach ihr alle Wirkungen des Chlores erklärt werden können, so muss man es wenigstens für möglich halten, dass letzterer Körper ebenfalls Sauerstoff enthält und von diesem die obenerwähnten Reactionen abhängen, gerade so, wie dieselben durch den Sauerstoff des Ozons bedingt werden.

Es ist eine in theoretischer Hinsicht äusserst bedeutungsvolle, und ich füge bei, eine bis jetzt viel zu wenig gewürdigte Thatsache, dass freier Sauerstoff weniger leicht mit den oxidirbaren Elementen sich vereiniget, als diess der Sauerstoff thut, der sich in gewissen Verbindungszuständen befindet. Man braucht nur an gewisse Säuren und Hyperoxide zu denken, um sich von der Richtigkeit dieser Behauptung zu überzeugen.

Die Hälfte des Sauerstoffs enthalten in der Chromsäure befindet sich in einem solchen Zustande chemischer Erregtheit, dass er nicht nur Aether oder Weingeist, sondern sogar Papier schon bei gewöhnlicher Temperatur entzündet.

während freier Sauerstoff unter diesen Umständen wenig oder gar nicht auf die erwähnten Substanzen einwirkt. Wie ich diess schon früher in Poggendorff's Annalen bemerkt habe, zerstören (sogar in der Kälte) die Superoxide des Mangans und des Bleies die Indigolösung und scheiden die gleichen Oxide, wenn mit Jodkaliumlösung zusammengebracht, aus diesem Jod ab. Der in dem chlorsauren Kali gebundene Sauerstoff wird bei der geringsten Veranlassung durch Stoss z. B., auf oxidirbare Stoffe, Schwefel, Phosphor u. s. w. übergetragen. Das schlagendste hieher gehörige Beispiel liefert das Ozon selbst, welches Jod und Silber selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu oxidiren vermag, während freier Sauerstoff auf diese Körper nicht im geringsten einwirkt. Die Affinitäten des freien Sauerstoffes werden in der Regel erst bei höhern Temperaturen erregt, so dass nach den Angaben mancher Chemiker selbst das so leicht oxidirbare Kalium in trockenem und unerwärmtem Sauerstoff unverändert bleibt.

Gehen wir nun von der Berthollet'schen Ansicht aus, gemäss welcher das Chlor aus trockener Salzsäure und Sauerstoff besteht, so wird durch diese Hypothese das Vermögen des Chlors: schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer grossen Anzahl von Körpern sich zu verbinden oder sie zu verbrennen, vollkommen begreiflich werden. Der im Chlor gebundene Sauerstoff befindet sich in einem Zustand chemischer Erregtheit ähnlich dem, in welchem das gleiche Element im Ozon, in der Chromsäure, in den Superoxiden u. s. w. existirt und in welchem es (der Sauerstoff) befähiget ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit vielen einfachen Stoffen eine chemische Verbindung einzugehen. Sind nun letztere von einer solchen Art, dass sie im oxidirten Zustande innige Verbindungen bilden mit der wasserfreien Salzsäure, in welchem Falle der Wasserstoff, Phos-

phor, Schwefel und die meisten, wo nicht alle Metalle sich befinden; so muss diess ein weiterer Grund sein, wesshalb die oxidirte Salzsäure schon ohne Mithülfe der Erwärmung auf die besagten Körper einwirkt. Zwei Thatsachen sind es, welche wie bereits bemerkt, nicht wenig dazu beigetragen haben, die Berthollet'sche Ansicht zu verdrängen und der oxidirten Salzsäure den Ruf chemischer Einfachheit zu erwerben: nämlich die Wirkungslosigkeit dieser Säure auf den so leicht oxidirbaren Kohlenstoff und die Entdeckung des Cyans.

Was die Schwierigkeit betrifft, welche die erstere Thatsache der fraglichen Hypothese entgegenstellt, so lässt sich dieselbe leicht durch die Annahme beseitigen, dass die wasserfreie hypothetische Salzsäure der ältern Chemiker nur in einem einzigen Verhältnisse mit der Kohlensäure sich vereinigen könne (in demjenigen nämlich, in welchem beide Säuren im Phosgengase sich vorfinden) und auch keine Verbindung zwischen der wasserfreien Salzsäure und dem Kohlenoxid bestehe. Diese Voraussetzung zusammengenommen mit der Annahme der ältern Theorie, gemäss welcher die Salzsäure nicht isolirbar ist, erklärt die Wirkungslosigkeit der oxidirten Salzsäure auf den Kohlenstoff vollkommen. Bezeichnet man die hypothetische Salzsäure der ältern Chemiker mit $\overline{M}$, so ist die oxidirte Salzsäure $\overline{M} + O$. Nun könnte $\overline{M} + O$ mit C möglicher Weise eine Verbindung bilden, aus $\overline{M} + CO$ bestehend; unserer Voraussetzung gemäss existirt aber eine solche nicht. $2(\overline{M} + O)$ könnten mit C Kohlensäure, d. h. $CO_2$ erzeugen, wobei denn $2\overline{M}$ frei werden müssten; vermögen aber unserer Annahme gemäss $2\overline{M}$ nicht mit $CO_2$ sich zu verbinden und kann nur $\overline{M}$ mit $CO_2$ sich vereinigen, so müsste das eine $\overline{M}$ frei werden, was aber nach der Berthollet'schen Theorie nicht möglich ist. Von der Unmöglichkeit des Bestehens einer Verbindung von $\overline{M} + CO$ und einer Verbindung von $2\overline{M} + CO_2$ und der Unmöglichkeit der Existenz freier

Salzsäure würde somit die fragliche Wirkungslosigkeit der oxidirten Salzsäure eine nothwendige Folge sein. In Betreff des Cyans lässt sich in der That nicht läugnen, dass es mit dem Chlor in mancher Beziehung eine grosse Analogie hat, obgleich andererseits auch nicht in Abrede gestellt werden kann, dass eine solche Analogie mehr in einigen Verbindungen besteht, welche diese Körper eingehen, als in der Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche sie im isolirten Zustand besitzen. Wie dem auch sein mag, so begreift sich leicht, wie man veranlasst werden konnte, das Chlor mit dem Cyan in eine Klasse von Körpern zu stellen; aber indem diess geschah, musste man auch die ausserordentliche Behauptung aussprechen: es könne ein zusammengesetzter Körper die Rolle eines Elementes spielen. Von einer solchen Annahme hat man, wie zur Genüge bekannt ist, in der neuern Zeit einen ausgedehnten Gebrauch gemacht zum Behufe der Erklärung einer grossen Anzahl von Erscheinungen der organischen Chemie, des Umstandes ungeachtet, dass noch nicht ein einziges organisches Element, z. B. weder ein Aethyl, noch irgend ein anderes Yl sich hat darstellen lassen. Um eine Analogie zwischen dem Cyan und dem Chlor, der ältern Theorie gemäss, herzustellen, müsste man annehmen, dass jenes wie dieses eine sauerstoffhaltige Materie sei. Wenn aber Cyan in Stickstoff und Kohlenstoff zerfällt werden kann, woher dann den Sauerstoff für das Cyan nehmen? Gingen wir von der Hypothese aus, die Berzelius über die Natur des Stickstoffes aufgestellt hat und welcher gemäss derselbe aus Nitricum und Sauerstoff zusammengesetzt wäre, so liesse sich begreifen, wie das Cyan eine der oxidirten Salzsäure ähnlicher Körper seie und Sauerstoff enthalten könnte. $C_2$ N (unter N das Nitricum verstanden) müsste dann als eine Materie angesehen werden, ähnlich $\overline{M}$, und wie $\overline{M} + O = Cl$, so wäre $C_2$ $N + O = Cy$. Bei der Vereini-

gung des $C_2\,N + O$ mit Kalium würde $C_2\,N + KO$ entstehen, wie sich bei der Verbindung des $\overline{M} + O$ mit dem gleichen Metall $\overline{M} + KO$ bildet. Die trockene Cyanwasserstoffsäure der heutigen Chemiker hätte man dann natürlich auch als $C_2\,N + HO$ anzusehen, wie nach der alten Theorie die wasserfreie Chlorwasserstoffsäure $\overline{M} + HO$ ist. Man sieht leicht ein, dass nach dieser Hypothese auch alle übrigen auf das Cyan sich beziehenden Thatsachen erklärt werden könnten. Einen eigenthümlichen theoretischen Vortheil würde aber die fragliche Ansicht dadurch gewähren, dass sie zwei Körpern, welche hinsichtlich ihres chemischen Karakters so viel Aehnlichkeit mit einander haben, auch eine ähnliche Zusammensetzung gäbe, während die heutige Theorie trotz dieser Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens nur den einen dieser Körper für eine zusammengesetzte Materie ansehen darf, den andern aber für ein Element auszugeben sich gezwungen sieht. In der That, wenn bei dem heutigen Stande der Chemie sich eine Sache schwer begreifen lässt, so ist es die Annahme: dass ein zusammengesetzter Körper wie ein einfacher soll wirken können, dass also namentlich der elementare Kohlenstoff mit dem ebenfalls für einfach geltenden Stickstoff eine Verbindung zu bilden vermöge, ähnlich einem Urstoffe, der sich von jenen beiden Elementen unterscheidet, wie der Tag von der Nacht.

Vergleicht man die Verbindungen, welche der Sauerstoff mit den elementaren Körpern eingeht mit denen, welche das Chlor mit denselben Materien bildet, so muss die Analogie auffallen, welche zwischen beiden Verbindungsreihen hinsichtlich deren stöchiometrischer Zusammensetzung besteht. Das Jod und das Brom abgerechnet, giebt es keinen andern Körper, dessen Verbindungen in der erwähnten Hinsicht eine so grosse Uebereinstimmung zeigten, als diejenige ist, welche wir zwischen den Oxiden und Chlo-

riden wahrnehmen. Es verliert aber diese Uebereinstimmung ihr Auffallendes sofort, wenn man der alten Theorie huldigt und das Chlor als eine Verbindung von einem Mischungsgewicht trockener Salzsäure und einem M. G. Sauerstoff ansieht. Nach dieser Ansicht begreift sich von selbst, dass Chlor in eben denselben Verhältnissen mit Phosphor sich vereiniget, nach welchen mit diesem Körper der Sauerstoff zusammentritt; denn Phosphorchlorür ist $P O_3 + 3 \overline{M}$ und Phosphorchlorid ist $P O_5 + 5 \overline{M}$, während Chlor als $\overline{M} + O$ angesehen werden muss.

Als merkwürdige Ausnahme von der Regel, gemäss welcher elementare Körper mit dem Wasser keine eigentlichen chemischen Verbindungen eingehen, wird von den Chemikern die Thatsache hervorgehoben, dass das Chlor wie das verwandte Brom eine solche Verbindung mit dem Wasser bildet, denn es giebt bekanntlich ein $Cl + 10$ Aq und ein $Br + 10$ Aq. Betrachtet man aber das Chlor der ältern Ansicht zufolge als eine zusammengesetzte Materie, so hat die Verbindbarkeit desselben mit Wasser durchaus nichts Auffallendes und Regelwidriges; und da bei der Beurtheilung des wissenschaftlichen Werthes der beiden über das Chlor aufgestellten Theorien bis jetzt nur Analogien in Betracht gezogen werden konnten, so verdient die Fähigkeit des Chlors ein Hydrat zu bilden, die allergrösste Beachtung.

Gehen wir mit Berthollet von der Annahme aus: das heutige Chlor sei $\overline{M} + O$ und betrachten wir das Ozon als eine Materie hinsichtlich ihres chemischen Karacters übereinstimmend mit der oxidirten Salzsäure, so müssen wir auch das Wasser als eine Substanz ansehen, die in Beziehung auf den Sauerstoff eine Rolle spielt, ähnlich der, welche der wasserfreien hypothetischen Salzsäure der ältern Chemiker: dem $\overline{M}$ zukommt.

Da sich das Wasser mit den kräftigsten Salzbasen,

dem Kali und Natron so innig verbindet, dass selbst die stärkste Hitze dasselbe nicht austreiben kann; da das Wasser überhaupt so gerne Verbindungen mit den basischen Oxiden eingeht, so sagen die Chemiker, dass es gegenüber den Basen sich als Säure verhalte, von welcher freilich angenommen werden muss, dass sie eine äusserst schwache sei und selbst der Kohlensäure nachstehe, indem das Wasser die basischen Eigenshaften der Alkalien kaum modificirt. HO dürften wir demnach mit $\overline{M}$ zusammenstellen und beide für Säuren halten, die sich nur durch ihre Stärke von einander unterscheiden.

Wollten wir nun nach diesen Ansichten die chemischen Reactionen des Ozons mit denen des Chlores parallelisiren, so würden wir Folgendes zu sagen haben. Tritt Ozon z. B. mit Kalium in Berührung, so vereiniget sich ein Theil des Sauerstoffes der erstern Materie mit dem Metalle zu Oxid und das Wasser des Ozons mit dem Kali zu einer salzähnlichen Verbindung, in welcher aber wegen der Schwäche der Säure (des Wassers) die basischen Eigenschaften des Oxides nicht merklich vermindert sind. Vereiniget sich Chlor mit dem gleichen Metall, so findet ein Vorgang statt, gleich dem eben beschriebenen: der Sauerstoff der oxidirten Salzsäure wandelt das Kalium in ein basisches Oxid um und die ihres Sauerstoffs beraubte Salzsäure vereiniget sich mit dem Kali, das aber in diesem Falle, in Folge der Stärke der Säure, vollkommen neutralisirt wird. In ähnlicher Weise liessen sich auch die übrigen Reactionen des Ozones mit denen des Chlores gleichstellen und könnte man eine vollkommene Analogie zwischen dem chemischen Verhalten beider Körper durchführen.

Die grössere Energie, welche das Chlor in seiner chemischen Wirkungsweise im Vergleich zum Ozon zeigt, begreift sich nach der ältern Ansichtsehr leicht. Die wasserfreie

Salzsäure ist eine äusserst kräftige Säure und besitzt eine sehr grosse Affinität namentlich zum Wasser und den basischen Metalloxiden. Trifft nun das Chlor z. B. mit einer Anzahl von Wasserstoffverbindungen zusammen, so vereiniget es sich mit dem Wasserstoff derselben aus zwei Gründen sehr leicht: einmal weil der Sauerstoff der oxidirten Salzsäure in einem Zustand starker chemischer Erregtheit sich befindet und zweitens, weil die trockene Salzsäure so begierig ist, mit Wasser sich zu verbinden. Aus den gleichen Gründen wirkt das Chlor auch so energisch auf die Metalle ein. Die Analogie, welche zwischen dem chemischen Karakter des Wassers und der Salzsäure besteht, lässt sich bis auf die Erzeugungsweise ihrer Oxidationsstufen, des Ozons und des Chlors ausdehnen, wie aus folgender Darstellung erhellen wird. Lässt man durch ein Gemeng von Sauerstoff- und Wassergas electrische Funken schlagen, so entsteht, wie diess meine Versuche gezeigt haben, eine höhere Oxidationsstufe des Wasserstoffes, nämlich das Ozon. Unterwirft man ein Gemeng von Sauerstoff- und Chlorwasserstoffgas der gleichen electrischen Behandlung, so tritt Chlor auf und wird Wasser ausgeschieden. Nach der ältern Theorie bewerkstelliget die Electricität eine Verbindung des Sauerstoffes mit der trockenen Salzsäure unter Abscheidung des mit dieser Säure verbunden gewesenen Wassers und es findet diese Oxidation der Salzsäure statt in Folge der grössern Verwandtschaft, welche dieselbe zum Sauerstoff hat. In dem einen der vorliegenden Fälle wird also $\overline{H}O$ in Ozon, in dem andern das $\overline{M}$ in $\overline{M}+O$ verwandelt durch Aufnehmen von Sauerstoff.

Geht ein volta'scher Strom durch reines Wasser, so vereiniget sich ein Theil des unter diesen Umständen am positiven Pol ausgeschiedenen Sauerstoffes mit Wasser zu Ozon; und unterwirft man die gewöhnliche Salzsäure der gleichen volta'schen Einwirkung, so wird das Wasser der-

selben zerlegt und vereiniget sich der hiebei freiwerdende Sauerstoff mit $\overline{M}$ zu Chlor.

Es frägt sich, ob auch der Phosphor im Stande ist, durch katalytischen Einfluss den Sauerstoff zur chemischen Vereinigung mit dem $\overline{M}$ der gewöhnlichen Salzsäure zu bestimmen; ob also in einem Gemeng von Sauerstoff- und Chlorwasserstoff der Phosphor Chlor zu entbinden vermag. Einige Chemiker geben an, dass Phosphor in einem Gemeng von Sauerstoff- und salzsaurem Gas leuchte und sollte hiemit ein wasserfreies Gemeng verstanden sein, so dürfte diese Thatsache zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass das fragliche Leuchten von der Rückwirkung des unter dem Einflusse des Phosphors gebildeten Chlores herrühre. Der Gegenstand verdient jedenfalls genau untersucht zu werden und ich stehe eben im Begriff, diess selbst zu thun. Träte nun wirklich unter den letzt erwähnten Umständen Chlor auf, so könnte freilich auch diese Thatsache mit der jetzt herrschenden Chlortheorie in Uebereinstimmung gebracht werden, indem man annähme: die katalytische Thätigkeit des Phosphors bestimme den Sauerstoff mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases sich zu vereinigen und aus dem letzteren das Chlor abzuscheiden. Indessen würde, wie mir scheint, diese weitere Analogie doch viel mehr zu Gunsten der ältern Theorie sprechen, als für die jetzt herrschende Ansicht.

Das electro-chemische System stellt den Sauerstoff an die Spitze der electro-negativen Elemente und lässt das Chlor gegen denselben positiv sich verhalten. Nun giebt es aber eine Anzahl von Fällen, in welchen das Chlor entschieden den Sauerstoff übertrifft hinsichtlich seiner sogenannten electro-negativen Wirksamkeit. So vermag jenes bei höherer Temperatur aus vielen Oxiden den Sauerstoff auszutreiben und sich an die Stelle des letztern zu setzen; eben so scheidet das Chlor aus dem Bromkalium das Brom, aus

dem Jodkalium das Jod u. s. w. ab, während der Sauerstoff auf diese Verbindungen so gut als wirkungslos bleibt. Trotz dieser grössern Electronegativität des Chlores kann aber der Sauerstoff sich mit jenem zu kräftigen Säuren vereinigen, in welchen Verbindungen die Electrochemie dem Chlor die electropositive Rolle, dem Sauerstoff die electronegative anweisen muss. Es ist nun schwer einzusehen, wie derselbe einfache Körper das eine Mal mehr electronegativ, ein ander Mal mehr positiv sich soll verhalten können, als eine andere elementare Substanz; wie also Chlor in dem einen Falle electronegativer wirkt, als der Sauerstoff, und wie dasselbe Chlor in einem andern Falle wieder in einem positiven Verhältniss zum gleichen Sauerstoff zu stehen vermag. Die bezeichneten Thatsachen enthalten daher nach meiner Ansicht einen Widerspruch, den die Electrochemie, indem sie von der heutigen Chlortheorie ausgeht, nicht aufzulösen im Stande ist. Wird aber das Chlor der ältern Ansicht gemäss als aus Salzsäure und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, so verscwinden alle diese Anomalien und Widersprüche und erklären sich die erwähnten Thatsachen auf eine sehr genügende Weise. Der bei der Einwirkung des Chlors auf ein basisches Metalloxid auftretende Sauurstoff rührt von der oxidirten Salzsäure her, deren $\overline{M}$ sich mit der Salzbasis zu einem Salze sich vereiniget, weil dieses $\overline{M}$ zu derselben eine grössere Verwandtschaft hat, als zu dem mit ihm verbundenen Sauerstoff. Es wird durch das Chlor aus dem Jodkalium Jod abgeschieden, weil $\overline{M}$ gegen das Kali eine Anziehungskraft ausübt, stärker als diejenige, welche das gleiche $\overline{M}$ gegen seinen Sauerstoff und das $\overline{J}$ gegen das Kali äussert und weil $\overline{J}$ zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft, als das $\overline{M}$; es vereiniget sich desshalb $\overline{M}$ mit KO zu salzsaurem Kali und $\overline{J}$ mit dem O des Chlors zu demjenigen Körper, den die heutige Chemie Jod nennt.

Durch diese Erklärungsweise scheinen mir die Widersprüche, in welche die Electrochemie mit ihren eigenen Grundsätzen geräth, allein auflösbar zu sein und es ist daher dieselbe für diejenigen, welche an die Richtigkeit der Principien des electrochemischen Systemes auch nur im Allgemeinen glauben, aller Beherzigung werth. Aber auch für Solche, welche die chemischen Erscheinungen in keine Beziehung zu electrischen Thätigkeiten setzen und jene aus der Wirksamkeit einer eigenthümlichen Kraft, der sogenannten Affinität, ableiten, muss der Umstand von Bedeutung erscheinen, dass das Chlor in dem einen Falle eine grössere, in einem andern Falle eine kleinere Affinität zeigen soll, als sie der Sauerstoff äussert. Die ältere Chlortheorie beseitiget vollkommen diese Schwierigkeit, während die heutige Ansicht es nicht zu thun vermag.

Ehe ich diesen Aufsatz schliesse, will ich mir noch über den in ihm behandelten Gegenstand einige allgemeine Bemerkungen erlauben. Durch die Annahme: es seien das Chlor, Brom und Jod einfache Körper, wurde in der chemischen Theorie eine der durchgreifendsten Veränderungen herbeigeführt, welche in der neuern Zeit Platz gegriffen; es wurde in der That durch jene Voraussetzung eine wahre Epoche in der Geschichte der Chemie begründet. Durch sie verlor, wenn ich mich des bildlichen Ausdrucks bedienen darf, der Sauerstoff sein königliches Ansehen unter den Elementen und erhielt in den genannten Materien jedenfalls äusserst gefährliche Nebenbuhler. Man liess ihn nun nicht mehr die Hauptrolle bei der Verbrennung der Körper, bei der Säureerzeugung u. s. w. spielen; er musste dieses so ausgezeichnete und früher von ihm ausschliesslich besessene Privilegium mit den neuen Emporkömmlingen theilen. Sollten wir aber Grund haben, zu den Grundsätzen der alten chemischen Lehre zurückzukehren, so wären wir auch gehalten, den Sauerstoff wieder in seine frühern Würden und

Rechte einzusetzen, müssten wir ihn wieder als eine Macht betrachten, die ihres gleichen auf dem ganzen Gebiet der Chemie nicht findet. Der Sauerstoff würde, um ohne Metapher zu reden, wieder ein Mittelpunct der chemischen Erscheinungen werden, wie er es früher war und wie andererseits der Wasserstoff ein solcher sein dürfte. Es ist in der That diesen beiden Körpern der Karakter der Einfachheit so sehr aufgedrückt, es bilden dieselben zu einander einen so scharf ausgesprochenen Gegensatz, es spielen sie und ihr merkwürdiges Erzeugniss, das Wasser, auf dem Gebiete der Chemie eine so durchgreifende und allgemeine Rolle, dass man fast vermuthen möchte: sie wären, wo nicht bei allen, doch bei den meisten chemischen Erscheinungen thätig und bildeten die Angeln, um welche sich die ganze Chemie dreht.

Es bedarf wohl von meiner Seite nicht der ausdrücklichen Versicherung, dass ich die in voranstehendem Aufsatze gemachten Bemerkungen für nichts weiteres, als für Ansichten angesehen wissen will, in der Absicht geäussert, die Chemiker zu veranlassen, einem Gegenstande wieder ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden, der für die theoretische Chemie eine nicht geringe Wichtigkeit hat. Wird die Gesammtsumme der vorliegenden auf das Chlor und das Ozon sich beziehenden Thatsachen vorurtheilsfrei in Betracht gezogen, so zweifle ich kaum daran, dass man sich aufgefordert fühlen wird, die heutige Chlortheorie einer neuen Prüfung zu unterwerfen, und führt diese Arbeit zu einem solchen Ergebniss, so ist meine Absicht erreicht.

## *Ueber das Verhalten des Ozons zu den niedern Oxidationsstufen der Metalle.*

Schon in meinen ersten Arbeiten über das Ozon habe ich auf die Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, welche dieser Körper sowohl in volta'scher als chemischer Hinsicht mit dem Chlor hat. Seit dieser Zeit habe ich eine Reihe neuer Thatsachen ermittelt, die sämmtlich von der Art sind, dass sie diese Analogie aufs schönste weiter ausdehnen und welche überdiess darthun, dass das Ozon eines der kräftigsten Oxidationsmittel ist, welche wir in der Chemie jetzt kennen. In dieser Beziehung auf die voranstehenden Mittheilungen verweisend, will ich hier nur das Verhalten des Ozons zu den niedrigern Oxidationsstufen des Bleies und einiger anderer Metalle etwas umständlicher besprechen.

Hängt man einen mit Bleioxidhydrat behafteten Papierstreifen in einer Flasche auf, deren Luft mit Hülfe des Phosphors nach der von mir beschriebenen Weise möglichst stark ozonisirt worden, so wird das fragliche Hydrat erst gelb, dann röthlichgelb und nach einiger Zeit völlig braun werden. Diese braune Materie verhält sich nach den vorläufig mit derselben angestellten Versuchen als Bleihyperoxid. Massicot fein gerieben und an einem Papierstreifen haftend der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt erscheint nach einiger Zeit ebenfalls tiefbraun und erweist

sich als Hyperoxid. Auch die Mennige verändert unter diesen Umständen ihre Farbe und wird braun; es findet aber dieser Farbenwechsel ziemlich langsam statt. — Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das Ozon das Vermögen besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur die niedern Oxidationsstufen des Bleies in die höchste überzuführen, was unstreitig dadurch geschieht, dass das Ozon einen Theil seines Sauerstoffs an die fraglichen Oxide abtritt. Dass die Umwandelung derselben in das Hyperoxid mit einer Zersetzung des Ozons verbunden ist, geht aus dem Umstande hervor, dass ozonisirte Luft, längere Zeit mit Bleioxidhydrat geschüttelt, geruchlos wird und alle ihre so karakteristischen Eigenschaften verliert. Ich habe schon früher eine Reihe von Thatsachen angegeben, welche es ausser Zweifel zu stellen schienen, dass das riechende Princip, welches sich bei der volta'schen Wasserzersetzung am positiven Pole gemeinschaftlich mit dem Sauerstoff entbindet, einerlei ist mit der electro-negativen Materie, welche der Phosphor bei seiner Einwirkung auf feuchte atmosphärische Luft entwickelt. Die Identität beider Substanzen erhellt nun auch weiter aus der Gleichheit der Wirkung, welche sie auf das Bleioxid ausüben, denn dieses wird im volta'schen Ozon wie im chemischen in das Hyperoxid übergeführt.

Da die Atmosphäre der Spitzen, aus welchen die gewöhnliche Electricität in die atmosphärische Luft strömt, meinen frühern Versuchen zufolge chemische Wirkungen veranlasst, ganz übereinstimmend mit denjenigen, welche das volta'sche und chemische Ozon hervorbringt, so habe ich hieraus den Schluss gezogen, dass sich auch Ozon bei der Einwirkung der Electricität auf die gewöhnliche Luft bilde. Ist nun wirklich Ozon die Ursache des electrischen Geruches, so folgt hieraus mit Nothwendigkeit, dass Bleioxidhydrat, lange genug dem Einfluss des electrischen Büschels ausgesetzt, seine weisse Farbe verlieren und in Hy-

peroxid umgewandelt werden muss. So verhält sich nun auch in der That die Sache. Bleioxidhydrat, durch Fällung des salpetersauren Bleioxides mit Kali erhalten und im lufttrockenen Zustand an einem Papierstreifen haftend, wurde einige Zeit einer stumpfen kupfernen Spitze, aus welcher ziemlich lebhaft Electricität strömte, gegenüber gehalten. Da die Menge des unter diesen Umständen entstehenden Ozons ausserordentlich klein ist, so kann man nicht erwarten, dass sich die Farbe des Oxides schnell ändere; indessen habe ich schon nach fünf Minuten langem Umtreiben der Scheibe meiner Electrisirmaschine eine gelbe Färbung wahrnehmen können und nach einer halbstündigen Behandlung erschienen die Stellen des Oxides, welche am meisten der Einwirkung des electrischen Büschels ausgesetzt waren, braun gefärbt. Bei dem eben beschriebenen Versuch verhielt es sich mit dem Farbenwechsel, welchen das Bleioxidhydrat zeigte, ganz und gar so, wie mit demjenigen, den man am gleichen Oxide bemerkt, wenn dasselbe in volta'sches oder chemisches Ozon gebracht wird. Diese Gleichheit des Verhaltens darf daher als ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner Behauptung angesehen werden, gemäss welcher bei electrischen Entladungen, die in atmosphärischer Luft statt finden, Ozon erzeugt wird.

Da meinen frühern Untersuchungen zufolge die freie Luft auf das Jodkalium gerade so einwirkt, wie es das Ozon thut, d. h. aus jenem Salz Jod ausscheidet und jodsaures Kali bildet,*) so habe ich aus dieser Thatsache geschlossen, dass freies Ozon in der atmosphärischen Luft vorhanden sei, seinen Ursprung in den electrischen Entladungen nehmend, welche fortwährend in dieser Luft statt finden. Hat es mit dieser Folgerung seine Richtigkeit, so müssen auch durch das atmosphärische Ozon eine Reihe langsamer Oxidationen sowohl unorganischer als organi-

*) Siehe weiter unten.

scher Materien bewerkstelliget werden, muss also namentlich auch das Bleioxidhydrat in der ozonhaltigen Luft eine Veränderung erleiden, gleich derjenigen, welche dasselbe, wie oben gezeigt worden, in einer künstlichen Ozonatmosphäre zeigt. Da aber die Mengen des in der Luft vorhandenen Ozons ausserordentlich klein sind, so dürfen wir auch nicht erwarten, dass das Bleioxidhydrat sehr rasch in Hyperoxid sich verwandle, und aus dem gleichen Grunde lässt sich auch zum voraus sagen, dass ein eingeschlossenes kleines Luftvolumen, selbst wenn es ozonhaltig ist, keine merkliche Wirkung auf das besagte Hydrat wird ausüben können. Hängt man Papierstreifen mit Bleioxidhydrat behaftet in der freien Luft auf, so bemerkt man nach einiger Zeit in der Farbe derselben eine Veränderung; es geht aus reinem Weiss in Gelb über. Streifen besagter Art, die ich im Hofe unseres Museums Abends sechs Uhr aufgehangen hatte, erschienen am folgenden Morgen schon merklich gelb gefärbt, d. h. gerade so, als hätten sie sich einige Augenblicke lang in künstlich ozonisirter Luft befunden. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass mit der Dauer der Suspension dieser Streifen auch die Intensität ihrer Färbung sich steigert. Ob mit der Zeit alles an ihnen haftende Oxid in das Hyperoxid übergeführt wird, weiss ich noch nicht zu sagen; wahrscheinlich ist diess nicht, weil kohlensaures Bleioxid nach meinen Versuchen ziemlich lange Zeit in einer Ozonatmosphäre verweilen muss, ehe es eine Farbenveränderung zeigt. Aus leicht einsehbaren Gründen muss aber ein Theil des der Atmosphäre ausgesetzten Bleioxidhydrates in kohlensaures Bleioxid verwandelt werden. Wird ein mit diesem Oxid behafteter Streifen in eine mit gewöhnlicher Luft gefüllte Flasche eingeschlossen, so verändert derselbe seine weisse Farbe ganz und gar nicht, und eben so wenig verändert sich nach meinen bisherigen

Erfahrungen das Bleioxidhydrat in Zimmern, in welchen kein Luftwechsel statt findet.

Wie mir scheint, kann das Gelbwerden des Bleioxidhydrates in der atmosphärischen Luft einzig darin seinen Grund haben, dass sich ein Theil desselben noch höher oxidirt; da aber der Sauerstoff der Atmosphäre gegen dieses Oxid bei gewöhnlicher Temperatur so gut als wirkungslos ist, so dürfte dessen Umwandelung in Hyperoxid durch ein anderes in der Atmosphäre vorhandenes Oxidationsmittel bewerkstelliget werden. Nach dem dermaligen Stande unseres Wissens dürfte aber dieses Mittel wohl nur das auf electrischem Weg gebildete Ozon sein. Dass das Bleioxidhydrat nur in frei circulirender, nicht aber in eingeschlossener Luft sich gelb färbt, hätte dann denselben Grund, wesshalb Jodkaliumkleister nur in freier und nicht in eingegränzter Luft blau wird. In einem kleinen Luftvolumen ist so wenig freies Ozon verhanden, dass dieses auch nur unmerklich kleine Mengen von Bleioxid in Hyperoxid umwandelt, mit andern Worten die Farbe des Bleioxidhydrates nicht merklich verändern kann; ist aber dieses Oxid einem fortwährenden Luftwechsel ausgesetzt, so kommen immer neue Ozontheilchen mit ihm in Berührung, wodurch endlich so viel Hyperoxid gebildet werden muss, als nöthig ist, um das weisse Hydrat gelb zu färben.

Wird Manganoxidhydrat, oder Nickeloxidhydrat, oder Silberoxidhydrat an Papierstreifen haftend in stark ozonisirte Luft gebracht, so gehen sie sehr rasch in die Hyperoxide über und es ist dieser Weg wohl der einfachste, diese Verbindungen hervorzubringen. Aus diesem Verhalten darf man schliessen, dass eine Reihe anderer Oxide, fähig noch weitern Sauerstoff aufzunehmen, mit Hülfe des Ozons in ihre höhern Oxidationsstufen übergeführt werden können; und da die meisten Metalle, selbst das Silber, bei gewöhnlicher Temperatur auf Kosten des Ozons sich oxi-

diren, so darf man annehmen, dass diese Metalle, wenn lange genug mit Ozon behandelt, auf die höchste Oxidationsstufe gebracht werden, deren sie fähig sind.

Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass die Hyperoxide, welche wir in der Natur antreffen, wie z. B. dasjenige des Mangans, höchst wahrscheinlich aus ihren niedrigen Oxidationsstufen durch Ozonisation entstanden sind; denn wenn Bleiprotoxid in freier Luft nach und nach in Hyperoxid übergeht, so wird diess gewiss auch mit den niedern Manganoxiden der Fall sein.

Merkwürdig ist das Verhalten einer Kalilösung zu dem Ozon. Schon früher habe ich angegeben, dass letzteres von ersterer beim Schütteln aufgenommen oder das Ozon durch Kalilauge zerstört werde. Lässt man längere Zeit einen Strom ozonisirter Luft durch Kalilösung strömen, so erlangt diese die Eigenschaft, wenn durch reine Schwefelsäure etwas übersättigt, die Indigolösung zu zerstören oder das Jodkalium zu zersetzen. Eben so besitzt die Lösung für sich selbst das Vermögen, das Lackmuspapier langsam auszubleichen.

Lässt man durch reine Kalilösung längere Zeit den Strom einer Säule gehen, so wird jene gerade so, wie durch die Behandlung mit Ozon verändert und es ist bemerkenswerth, dass bei dieser Electrolyse keine Spur von Ozon auftritt. Da aber unter diesen Umständen Wasser zersetzt wird und hiebei immer Ozon sich bildet, so begreift man, wie letzteres die Kalilösung gerade so verändert, als diess das chemische Ozon thut. Diese Veränderung der fraglichen Lösung besteht nun höchst wahrscheinlich darin, dass ein Theil ihres Kalis Sauerstoff aufnimmt und in ein Hyperoxid übergeführt wird, das im Wasser löslich ist. Aus diesem Hyperoxidgehalt erklären sich sehr leicht die vorhin angeführten Reactionen einer mit Ozon behandelten Kalilösung: durch die Schwefelsäure wird der Sauerstoff

des Hyperoxides ausgetrieben und der letztere ist es, der in dem einen Falle das Jodkalium zerlegt, in dem andern die Indigolösung zerstört. Das in den chemischen Werken beschriebene Kaliumhyperoxid enthält auf ein Atom Kalium drei Atome Sauerstoff und entwickelt bei seiner Behandlung mit Wasser Sauerstoffgas. Man hat bisher angenommen, dass sich in der hiebei erhaltenen Auflösung nichts anderes als Kali befinde; dem ist aber nicht so, denn dieselbe wirkt gerade so, wie die mit Ozon behandelte: übersäuert zerstört sie die Indigolösung und zersetzt das Jodkalium. Der gewöhnliche Lapis causticus der Pharmaceuten, d. h. an der Luft geglühtes Kalihydrat, liefert ebenfalls eine Lösung, die das fragliche Hyperoxid enthält. Höchst wahrscheinlich steht dasselbe zwischen dem gelben Hyperoxid und dem gewöhnlichen Kali und enthält auf ein Atom Metalles zwei Atome Sauerstoffes.

Dass die Auflösungen der übrigen alkalischen Metalloxide, mit Ozon geschüttelt, ebenfalls Sauerstoff aufnehmen, ist wohl kaum nöthig ausdrücklich anzuführen. Man kann daher sagen, dass das Ozon das Vermögen besitzt, die meisten Protoxide in Hyperoxide zu verwandeln.

## *Das Verhalten des Ozons gegen Jodkalium.*

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass in Wasser gelöstes Jodkalium die conzentrirteste Ozonatmosphäre augenblicklich zerstört unter Ausscheidung von Jod. Verjagt man das hiebei ausgeschiedene Jod durch Erhitzung, so reagirt die Flüssigkeit merklich alkalisch, und besitzt diese das Vermögen, Lackmuspapier langsam zu bleichen. Fügt man der Lösung auch noch so verdünnte Schwefelsäure oder auch andere Säuren zu, so wird sie gelb, d. h. Jod aus ihr abgeschieden. Behandelt man Jodkaliumlösung so lange mit Ozon, bis alles Jodkalium zerlegt ist, so erhält man eine Flüssigkeit, die hauptsächlich jodsaures Kali und einiges kohlensaures Kali enthält und die überdiess noch schwach bleichende Eigenschaften besitzt. Diese Reactionen sind von so eigenthümlicher Art, dass ich mich veranlasst finde, einiges Nähere darüber zu sagen.

Ist Ozon eine Verbindung von Sauerstoff und Wasser, so begreift sich leicht, dass jenes im Stande sein kann, Jodkalium in jodsaures Kali umzuwandeln; aber man sieht nicht ein, warum bei der Reaction des Ozons auf das Haloidsalz Jod ausgeschieden wird. Da Jodkalium nur sechs Equivalente Sauerstoffes aufzunehmen braucht, um in jodsaures Kali überzugehen, so sollte Ozon aus jenem Salze kein Jod ausscheiden, das Jodkalium unmittelbar in das

Jodat verwandelt werden; auch sollte die Neutralität des Jodkaliums nicht aufhören, denn Kali kann neben freiem Jod nicht bestehen. Auch sieht man nicht ein, woher das Bleichvermögen der mit Ozon behandelten Jodkaliumlösung rühren soll. Diese Sonderbarkeiten werden durch folgende Annahmen erklärlich. Trifft Ozon mit Jodkalium zusammen, so wird ein Theil dieses Salzes in der Weise zerlegt, dass sich ein eigenthümliches Kaliumsuperoxid, höchst wahrscheinlich $KO_2$ bildet. Dieses Superoxid geht eine in Wasser lösliche Verbindung mit einem Theile des unzersetzten Jodkaliums ein, welche Verbindung neben freiem Jod bestehen kann und als die Ursache des erwähnten Bleichens und der alkalischen Reaction angesehen werden muss. Fügt man der fraglichen Verbindung irgend eine freie Säure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, zu, so wird das Kaliumsuperoxid zerlegt und die Hälften seines Sauerstoffes bestimmt mit dem Metalle des Jodkaliums sich zu verbinden und hiedurch das Jod des letztern auszuscheiden. Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass eine ähnliche Verbindung von Jodkalium und Kaliumsuperoxid entsteht, wenn Jodkalium an der Luft geglüht wird. Unter diesen Umständen nimmt das Kalium eines Theiles des Haloidsalzes atmosphärischen Sauerstoff auf sich in das fragliche Hyperoxid umwandelnd und Jod abscheidend. Die entstandene Verbindung hat alle Eigenschaften einer Jodkaliumlösung, die mit Ozon behandelt worden. Die gleiche Verbindung bildet sich auch, wenn Jodkalium längere Zeit der freien atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, und eben auf der Bildung des Hyperoxides und der damit verknüpften Ausscheidung vom Jod beruht die Bläuung, welche der Jodkaliumkleister zeigt, wenn er der freien Luft ausgesetzt wird. Eben so entsteht die Verbindung, wenn man Bleihyperoxid oder Braunstein mit Jodkaliumlösung zusammenbringt. Unter diesen Umständen wird Jod ausgeschieden,

gerade so, wie durch Ozon und die hiebei entstehende Flüssigkeit reagirt ganz wie eine mit Ozon behandelte Jodkaliumlösung. Schüttelt man Kalilauge mit Ozon und fügt man dieselbe zu Jodkaliumlösung, so erhält man eine Flüssigkeit, die wie die vorige reagirt. Glüht man reines Kalihydrat an der Luft und zersetzt man mit demselben Jodeisen, so wird ein Jodkalium erhalten, aus dessen Lösung selbst verdünnte Säuren Jod ausscheiden. Man sieht hieraus, dass auch unter diesen Umständen die aus Jodkalium und Superoxid bestehende Verbindung erhalten wird. Das an der Luft geglühte oder mit Ozon behandelte Kali ist offenbar ein Gemisch von Kalihydrat und Kaliumhyperoxid, und es besitzt in der That auch bleichende Eigenschaften; wird nun dasselbe zum Behufe der Zersetzung des Jodeisens angewendet, so muss es eine Verbindung, oder wenn man lieber, ein Gemeng von Jodkalium und Superoxid liefern. Die Reactionen, welche ein so beschaffenes Jodkalium zeigt, z. B. seine Fähigkeit bei Zusatz einer verdünnten Säure den Kleister zu bläuen, dürfen also nicht der Anwesenheit von jodsaurem Kali zugeschrieben werden, wie man diess wohl thun musste, so lange die Verbindung zwischen Jodkalium und Kaliumsuperoxid unbekannt war.

Wie kommt es aber, dass Jodkalium, lange genug mit Ozon behandelt, jodsaures Kali und etwas kohlensaures Kali liefert? Denken wir uns Jodkaliumlösung mit ozonisirter Luft in Berührung gesetzt, so wird das Ozon zu allererst Kaliumhyperoxid bilden und Jod ausscheiden. Da meinen Versuchen gemäss, Ozon mit Jod zusammengebracht, Jodsäure erzeugt, so wird eine weitere Wirkung des Ozones darin bestehen, dass es das in Folge der Hyperoxidbildung ausgeschiedene Jod in Jodsäure verwandelt. Diese Jodsäure kann aber mit dem Hyperoxid nicht zusammenbestehen, sie wird dasselbe zersetzen, sich

mit Kali verbinden und Sauerstoff abtrennen. Dieser Sauerstoff muss sich aber auf das Kalium eines Theiles von unzersetztem Jodkalium werfen und hiedurch neues Jod ausscheiden. Das in Folge dieser Reaction gebildete Kali vereiniget sich mit weiterer Jodsäure zu jodsaurem Kali. Würde nun mit einer ozonisirten Luft operirt, welche frei von Kohlensäure wäre, so erhielte man nur jodsaures Kali, falls kein Jod verloren gienge, bei wirklichem Verlust des letztern ein Gemeng von jodsaurem Kali und Kaliumsuperoxid. Ist aber in der ozonisirten Luft einige Kohlensäure anwesend, so wird diese ebenfalls zersetzend auf das Superoxid einwirken und etwas kohlensaures Kali bilden. Zersetzt man nun das Jodkalium vollständig mit ozonisirter atmosphärischer Luft, so wird begreiflich, wie dessen Rückstand aus jodsaurem Kali, kohlensaurem Kali und in bestimmten Fällen auch noch aus Kaliumsuperoxid besteht.

## *Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen.*

---

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche das Ozon hinsichtlich seines chemischen Verhaltens gegen eine Reihe unorganischer Körper mit dem Chlor zeigt, konnte man zum voraus vermuthen, dass jene merkwürdige Substanz auch auf organische Materien in einer Weise einwirken werde, ähnlich derjenigen, in welcher das Chlor auf dieselben reagirt; und es musste diese Vermuthung um so näher liegen, als meine frühern Versuche schon darthaten, dass die Pflanzenfarben durch das Ozon gerade so wie durch das Chlor zerstört werden.

Meine neuern Versuche haben nun Ergebnisse geliefert, welche es ausser Zweifel stellen, dass sich Chlor und Ozon gegen organische Substanzen auf eine sehr analoge Weise verhalten, wie aus folgenden Angaben zur Genüge erhellen wird.

Hat man die Luft einer Flasche auf die bekannte Art so stark ozonisirt, dass ein in sie gehaltener, mit Jodkaliumkleister behafteter, Papierstreifen augenblicklich blauschwarz wird und bringt man in die so beschaffene Luft gewöhnliches Stroh, so verschwindet unter diesen Umständen in wenigen Minuten auch die letzte Spur von Ozon, d. h. reagirt diese Luft nicht mehr auf den Probekleister, polarisirt

sie einen Platinstreifen nicht mehr negativ, hat sie ihre Bleichkraft verloren u. s. w. Es übt mit andern Worten das Stroh auf die ozonisirte Luft eine Wirkung aus vollkommen gleich derjenigen, welche auf die gleiche Luft die oxidirbaren Metalle, z. B. Eisenfeilspäne u. s. w., hervorbringen. Sägspäne, Humus, humushaltige Erde nehmen das Ozon ausserordentlich rasch auf, wie von den gleichen Materien sowohl als vom Stroh eine Chloratmosphäre ebenfalls sehr schnell zerstört wird. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass das gewöhnliche Waizenmehl durch seine Fähigkeit, das Ozon zu vernichten, die vorhergenannten Substanzen noch übertrifft; denn dasselbe (das Mehl) zerstört beim Schütteln beinahe augenblicklich die allerstärkste Ozonatmospäre. Dass auch eine Chloratmosphäre rasch durch das Mehl zerstört wird, brauche ich kaum ausdrücklich zu bemerken.

Eine Anzahl thierischer Materien wirken ebenfalls zerstörend auf das Ozon ein und wir nennen hier zuerst das Eiweiss. Wird eine Lösung desselben in Wasser nur einige Male lebhaft mit ozonisirter Luft geschüttelt, so verschwindet aus dieser auch die letzte Spur der riechenden Materie. Abgerahmte Milch zerstört das Ozon mit grosser Energie und eben so alter mit Wasser angeriebener Käs. Ganz besonders zeichnet sich aber das Blut durch seine ozonzerstörenden Wirkungen aus. Bringt man in einen Ballon, dessen Luft so stark ozonisirt worden, dass in derselben ein Streifen Lackmuspapier in wenigen Minuten gebleicht, der Probekleister augenblicklich blauschwarz wird und wenige Athemzüge, in dieser Luft gethan, Husten veranlassen, ich sage, bringt man in einen mit solcher Luft gefüllten Ballon nur kleine Mengen von Blut, so verschwindet beim Schütteln das Ozon augenblicklich. Da nach meinen frühern Versuchen dieser riechende Körper in Wasser unlöslich ist, so versteht es sich von selbst, dass das Ver-

schwinden des Ozons, welches unter den erwähnten Umständen statt findet, nicht durch die Annahme erklärlich wird: es werde dasselbe einfach vom Wasser aufgenommen. Man kann ozonisirte Luft wochenlang mit reinem Wasser schütteln, ohne dieselbe ihrer so auffallenden Eigenschaften zu berauben. Es sind demnach die dem Wasser beigegebenen organischen Substanzen selbst, welche das Ozon zerstören in Folge einer zwischen diesem Körper und jenen Materien statt findenden chemischen Reaction.

Da nun bekannt ist, dass das Ozon als ein höchst kräftiges oxidirendes Agens sich erweist, so können wir wohl kaum mehr daran zweifeln, dass dasselbe bei seiner Berührung mit organischen Substanzen, diesen einen Theil ihres Wasserstoffes und vielleicht auch einigen Kohlenstoff entzieht, um Wasser und Kohlensäure zu bilden und dass eben in Folge dieses chemischen Vorganges das Ozon z. B. durch Stroh, Eiweiss, Blut u. s. w. zerstört wird. Betrachten wir das Chlor nach Anleitung der ältern Theorie als aus Salzsäure und Sauerstoff zusammengesetzt, so müssen wir die von jenem Körper auf organische Materien ausgeübten Wirkungen von seinem Sauerstoffgehalt ableiten und das Bleichen u. s. w. als einen directen Oxidationsact ansehen, bei welchem Salzsäure immer ausgeschieden und nicht gebildet wird. Das Ozon ist nun, gemäss den von mir selbst und Herrn Marignac erhaltenen Ergebnissen, höchst wahrscheinlich nichts Anderes, als eine höhere bisher unbekannt gebliebene Oxidationsstufe des Wasserstoffes oder vielmehr eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff. Und geht man von dieser Betrachtungsweise aus, so muss man ebenfalls den an das Wasser gebundenen Sauerstoff als diejenige Materie ansehen, welche dem Ozon das Vermögen ertheilt, Farbstoffe zu zerstören und überhaupt die Zersetzung organischer Substanzen zu bewerkstelligen. Wie nun bei der Einwirkung des Chlores auf diese Klasse von Körpern immer

Salzsäure ausgeschieden wird, so tritt bei einer ähnlichen Reaction des Ozons Wasser als Educt auf, welches, wie ich diess an einem andern Orte wahrscheinlich zu machen suchte, als ein chemischer Stellvertreter der Salzsäure zu betrachten ist.

In einer vorhergehendenAbhandlung habe ich die chemischen Eigenschaften des Ozons mit denen des Chlores verglichen und in den so grossen Aehnlichkeiten derselben einen Grund gefunden, der die Chemiker bestimmen sollte, die antichloristische Theorie wieder einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Die auffallende Analogie, welche das Ozon in seinem Verhalten zu den organischen Stoffen mit dem Chlore zeigt, scheint mir eine weitere Aufforderung zu enthalten, den fraglichen Gegenstand in Betracht zu ziehen und zu untersuchen: ob Berthollet's Ansichten die durch das Chlor veranlassten chemischen Erscheinungen nicht genügender erklären, als diess die Davy'sche Theorie zu thun vermag.

Schliesslich muss ich noch eine Bemerkung machen, welche der in dieser Mittheilung hehandelte Gegenstand von selbst an die Hand giebt. In einer frühern Arbeit habe ich zu zeigen versucht, dass in der gewöhnlichen Luft fortwährend freies Ozon vorhanden sei und die Quelle desselben in den electrischen Entladungen liege, welche ohne Unterbrechung in der Atmosphäre statt finden. Bei der Masse organischer Substanzen, die sich auf der Oberfläche der Erde befinden und gemäss den obigen Angaben betreffend das Verhalten des Ozons zu jenen Materien, kann es nun gar nicht anders sein, als dass das atmosphärische Ozon auf pflanzliche und thierische Stoffe oxidirend einwirkt und von diesen fortwährend eingesogen wird, wie diess mit dem Chlor der Fall wäre, wenn sich dasselbe in der Atmosphäre vorfände und mit organischen Materien in Berührung käme.

## *Ueber die Beziehungen des Ozons zu der Salpetersäure und einigen andern Sauerstoffsäuren.*

Eine der wichtigsten Säuren der unorganischen Chemie ist sicherlich die Salpetersäure; und desshalb hat sie auch, seit man sie kennt, in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker beschäftigt und ist sie eine Art von Mittelpunct gewesen, auf welchen die bedeutendsten Theile der chemischen Theorie bezogen wurden. In dieser Hinsicht lässt sich daher sagen, dass die jeweilen über die Natur dieser Säure herrschenden Ansichten auch den Stand der theoretischen Chemie überhaupt bezeichnen.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der möglichst concentrirten Salpetersäure wird jetzt so ziemlich allgemein angenommen, dass sie das Hydrat einer Verbindung sei, die aus einem Equivalent Stickstoffes und fünf Eq. Sauerstoffes bestehe. Andere betrachten sie aus $NO_6 + H$ zusammengesetzt.

Zunächst muss der Umstand auffallen, dass unter den angenommenen fünf Oxidationsstufen des Stickstoffes die Salpetersäure es allein ist, welche nicht im isolirten Zustande erhalten werden kann, dass sie in Untersalpetersäuren und Sauerstoff zerfällt, wenn man ihr Wasser entzieht.

Es ist immer eine eigene Sache mit einer chemischen Verbindung, von welcher behauptet wird, dass sie für sich allein nicht bestehen könne und ihre Existenz an das Vor-

handensein gewisser anderer zusammengesetzter Körper geknüpft sei. Möglicher Weise ist die Annahme derartiger Verbindungen durchaus unstatthaft und darf eine solche Voraussetzung vielleicht auch nicht in einem einzigen Falle gemacht werden; denn eine wirkliche chemische Verbindung, sollte man glauben, müsste eben dadurch als solche sich beurkunden, dass sie die Fähigkeit besitzt, auch dann noch ohne Zersetzung fort zu bestehen, wenn sie von anderweitigen Verbindungen abgetrennt wird. Wie dem aber auch sein mag, jedenfalls dürfen wir die Existenz von Verbindungen, die zu ihrem Bestande andere Körper nöthig haben, nur in dem Falle annehmen, wo es uns unmöglich ist, vorliegende Thatsachen anders, als durch eine solche Annahme zu erklären. Da nun weder die wasserfreie Salpetersäure $NO_5$, noch das Oxynitrion $NO_6$ darstellbar ist, so dürfen wir an der Existenz dieser hypothetischen Verbindungen zweifeln, falls es uns möglich sein sollte, die Zusammensetzung des Salpetersäurehydrates aus der Vereinigung von Materien abzuleiten, von denen jede im isolirten Zustande bekannt ist. Wir kennen nun in der That schon längst zwei Verbindungen, die so zusammengesetzt sind, dass ein Equivalent der einen, verbunden mit einem Equivalent der andern, diejenige Substanz liefern würde, welche wir Salpetersäurehydrat nennen. Die eine dieser Verbindungen ist die Untersalpetersäure, die andere das Wasserstoffsuperoxid Thenard's. Da nun $NO_4 + HO_2 = NO_5 + HO$, so können wir das fragliche Hydrat mit dem gleichen Rechte als untersalpetersaures Wasserstoffsuperoxid ansehen, mit dem es von der heutigen Chemie für salpetersaures Wasserstoffoxid genommen wird. Meine neuern Untersuchungen über das Ozon haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass dieser Körper eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff sei und es liegen Gründe vor, die zu der Annahme zu berechtigen scheinen:

Wassertsoffsuperoxid und Ozon stehen in einem isomeren Verhältniss zu einander. Gehen wir von dieser Voraussetzung aus, so können wir das Salpetersäurehydrat auch als untersalpetersaures Ozon betrachten und begreifen wir auch leicht, warum die wasserfreie Salpetersäure nicht darstellbar ist; denn einer solchen Betrachtungsweise zufolge gäbe es überhaupt keine Verbindung $NO_5$.

Schon vor sechs Jahren habe ich die Thatsache ermittelt und veröffentlichet, dass auf volta'schem Wege bereitetes Ozon durch die Untersalpetersäure augenblicklich zerstört wird. Versuche mit dem chemischen Ozon angestellt, gaben mir die gleichen Resultate. Lässt man in einen Ballon, dessen Luft möglichst stark ozonisirt worden, Dämpfe der Untersalpetersäure treten, so verschwindet, wenn die Menge der letztern nicht zu gross und nicht zu klein war, der Geruch des Ozons und der Untersalpetersäure augenblicklich und vollständig und tritt derjenige der reinen Salpetersäure auf. Bekanntlich besitzt das Ozon in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, Gold und Platin negativ zu polarisiren und auch die Untersalpetersäure ruft in diesen Metallen einige negative Polarität hervor; bringt man aber mit Ozon und Untersalpetersäure beladene Atmosphären in geeigneten Verhältnissen zusammen, so verlieren beide ihr Polarisationsvermögen und tritt volta'sche Neutralität in der gemischten Atmosphäre ein. Natürlich hören dann auch alle Reactionen auf, welche dem Ozon und der Untersalpetersäure eigenthümlich sind, und bringt man nun in den Ballon, in welchem diese beiden Verbindungen zusammengetreten, etwas Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, die alle Eigenschaften der reinen Salpetersäure besitzt. Die angeführten Thatsachen werden vollkommen begreiflich, wenn wir annehmen, die Untersalpetersäure vereinige sich unter den erwähnten Umständen mit dem dem Wasserstoffsuperoxid isomeren Ozon und er-

zeuge Salpetersäurehydrat. Wird letzteres wirklich als untersalpetersaures Ozon oder Wasserstoffsuperoxid betrachtet, so erklären sich aus einer solchen Ansicht eine Reihe zwar wohl bekannter aber bisher noch übel verstandener Thatsachen auf eine sehr genügende Weise. —

In der Regel zerfällt die Salpetersäure bei ihrer Zersetzung entweder in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff, oder es scheidet sich während ihrer Einwirkung auf oxidirbare Materien bloss Untersalpetersäure und Wasser, oder Stickoxid und Wasser aus, je nach dem Verdünnungsgrade der Salpetersäure.

Möglichst conzentrirte Salpetersäure dem Einflusse des Lichtes oder der Wärme ausgesetzt, erleidet eine Zersetzung, bei welcher Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff zum Vorschein kommen. Nehmen wir an, das Ozon zerfalle unter diesen Umständen in Wasser und Sauerstoff, so begreift sich leicht das Auftreten der Untersalpetersäure. Von dem Wasserstoffsuperoxid und vom Ozon wissen wir, dass sie unter dem Einfluss einer mässigen Wärme leicht in Sauerstoff und Wasser zersetzt werden; wenn nun aber freies Ozon sich auf diese Weise verhält, so kann auch das an die Untersalpetersäure gebundene eine Zersetzung erleiden. Von der dem Ozon in vieler Beziehung so ähnlichen oxidirten Salzsäure wissen wir, dass sie bei Anwesenheit von Wasser durch das Licht in Salzsäure und Sauerstoff zerlegt wird; ein Gleiches könnte auch mit dem Ozon der Salpetersäure der Fall sein. Warum eine solche Zersetzung mit verdünnter Säure nicht erfolgt, wird sich aus dem fernern Verlauf unserer Betrachtungen abnehmen lassen.

Es ist eine bekannte Sache, dass Wasser und Untersalpetersäure nicht zusammenbestehen können und beide mit einander Salpetersäure und Stickoxid liefern. Ist das Salpetersäurehydrat untersalpetersaures Ozon, so muss die vom Wasser auf die Untersalpetersäure ausgeübte Reac-

tion darin bestehen, dass zwei Equivalente Wassers sich mit zwei Eq. Sauerstoffes eines Eq. von Untersalpetersäure zu zwei Eq. Ozones vereinigen und diese mit zwei Eq. Untersalpetersäure zu zwei Eq. Salpetersäurehydrates zusammentreten unter Ausscheidung eines Eq. Stickoxides; denn $3\ NO_4 + 2HO$ ist $= 2\ NO_4 + 2HO_2 + NO_2$.

Meine Versuche haben dargethan, dass, einige wenige Ausnahmen abgerechnet, alle Metalle, selbst das Silber, bei gewöhnlicher Temperatur durch das Ozon oxidirt werden. Es ist nun eine merkwürdige Thatsache, dass dieselben Metalle auch in der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sich oxidiren, während in wasserfreier Untersalpetersäure viele sonst sehr leicht oxidirbare metallische Substanzen so gut als unthätig sich verhalten.

Nehmen wir an, das Salpetersäurehydrat sei untersalpetersaures Ozon, so begreifen wir sehr leicht das so ausgezeichnete Oxidationsvermögen einer solchen Verbindung; das fragliche Vermögen würde die Salpetersäure ihrem Ozongehalt verdanken und dieser es sein, welcher z. B. die Oxidation der Metalle wenn nicht ausschliesslich doch hauptsächlich bewerkstelliget. Wollen wir den Vorgang, der bei der Einwirkung eines Metalles auf die Salpetersäure statt findet, von dem Standpuncte der Ansicht aus betrachten, welcher gemäss das Salpetersäurehydrat untersalpetersaures Ozon ist und setzen wir den Fall, dass die in Anwendung kommende Säure sehr concentrirt sei. Beim Zusammenbringen von Metall und Säure wird die erste Wirkung darin bestehen, dass jenes auf Kosten des Ozons sich oxidirt unter Abscheidung von Untersalpetersäure und Wasser. Weiter oben ist bemerkt worden, dass das Ozon eine Anzahl von Metallen in Superoxide verwandle; wird nun ein Metall, das ein solches Oxid bilden kann mit Salpetersäure zusammengebracht, so ist die Annahme: das in dieser Säure vorhandene Ozon oxidire das Metall bis zum

Superoxid nichts weniger als sehr gewagt. Setzen wir den Fall: es wirke das Blei auf die concentrirte Salpetersäure ein, so wird dieses Metall in Superoxid verwandelt; da aber, wie späterhin sich ergeben wird, die Superoxide mit der Untersalpetersäure sich zu denjenigen Verbindungen vereinigen, welche die heutige Chemie Nitrate nennt, so vereiniget sich das Bleihyperoxid mit einem Theil der ausgeschiedenen Untersalpetersäure zu untersalpetersaurem Bleihyperoxid. Zur Bildung eines Equivalentes dieses Oxides sind zwei Eq. Ozones oder Wasserstoffsuperoxides nöthig; es wird daher ein Eq. Bleies zwei Eq. Salpetersäurehydrat zerlegen und dabei zwei Eq. Wassers und zwei Eq. Untersalpetersäure ausscheiden. Ein Equivalent Bleihyperoxides vereiniget sich mit einem Eq. Untersalpetersäure, woraus erhellt, dass nur ein Eq. der letztern frei werden kann. Diese freigewordene Untersalpetersäure haftet nun theilweise an dem unoxidirt gebliebenen Theil des Metalles und wirkt als Schutzhülle gegen die Einwirkung der Salpetersäure, theilweise wird die Untersalpetersäure von der umgebenden Flüssigkeit aufgenommen. Fügt man der concentrirten Salpetersäure Wasser bei, so wird hiedurch der Oxidationsprocess wesentlich beschleuniget, und es ist leicht, hievon die Ursache anzugeben. Bekanntlich kann eine etwas starke Salpetersäure Untersalpetersäure aufnehmen, ohne dass das Wasser der ersteren merklich zersetzend auf die letztere einwirkte. Mit stark gewässerter Salpetersäure kann aber die Untersalpetersäure nicht zusammenbestehen, ohne dem grössten Theile nach in Salpetersäure und Stickoxid verwandelt zu werden. Da nun unserer Ansicht zufolge diese Umwandelung auf der Bildung von Ozon beruht, so begreift sich sehr leicht, warum wasserhaltigere Salpetersäure lebhafter die Metalle oxidirt, als diess die wasserärmere thut. Das vorhandene Wasser oxidirt sich auf Kosten des Sauerstoffes eines Theiles

der ausgeschiedenen Untersalpetersäure zu Ozon, welches seinerseits mit einem anderen Theile der gleichen Säure sich verbindend, wieder Salpetersäure bildet. Es verhindert somit das Wasser die Anhäufung der Untersalpetersäure, die als solche bei gewöhnlicher Temperatur beinahe unthätig gegen die Metalle sich verhält; es kann also auch in wässriger Salpetersäure keine Schutzhülle von Untersalpetersäure das Metall umgeben und muss dieses fortwährend eine nackte Oberfläche dem untersalpetersauren Ozon darbieten. Hiezu kommt noch, dass in manchen Fällen das Nitrat in concentrirter Salpetersäure nur spärlich sich löst, dagegen leicht in schwächerer. Aus den voranstehenden Erläuterungen wird nun auch begreiflich, wesshalb die Metalle durchschnittlich aus starker Salpetersäure nur Untersalpetersäure, aus schwächerer aber Stickoxidgas ausscheiden. Letzteres rührt nach unserer Betrachtungsweise von der Zersetzung her, welche die durch die Metalle ausgeschiedene Untersalpetersäure dadurch erleidet, dass das mit ihr in Berührung kommende Wasser zu Ozon oder Wasserstoffsuperoxid sich oxidirt, und nicht davon, dass die Metalle der Salpetersäure drei Atome Sauerstoff direct entziehen. Bei der Einwirkung des Bleies, des Silbers u. s. w. auf verdünnte Salpetersäure fänden somit zwei verschiedene Zersetzungsvorgänge statt: der eine und der Zeit nach der zuerst stattfindende bestände in der Desoxidation des Ozons oder der Umwandlung des Metalles in ein Hyperoxid und der zweite in der Desoxidation eines Theiles der Untersalpetersäure oder der Oxidation des Wassers zu Ozon oder Wasserstoffsuperoxid. Bei der Reaction der genannten und ähnlicher anderer Metalle auf sehr concentrirte Säure findet nur der erste Vorgang statt und kommt desshalb dabei kein oder nur äusserst wenig Stickoxid zum Vorschein. Wahrscheinlich haben viele der Passivitätserscheinungen, mit denen ich

mich früher beschäftigt, in den angegebenen Verhältnissen ihren Grund.

Nach diesen Erörterungen wird es nun auch begreiflich, warum Salpetersäure von merklichem Wassergehalt weder durch das Licht, noch durch wässrige Wärme eine Zersetzung erleidet. Nehmen wir an, es würden drei Equivalente einer solchen mässigen Säure durch Lichteinfluss zerlegt, so entständen drei Eq. Untersalpetersäure, und würden ebensoviele Eq. Wassers und Sauerstoffes frei. Aus den drei Eq. Untersalpetersäure bildeten sich aber, wegen der Anwesenheit vielen Wassers, sofort wieder zwei Eq. Salpetersäure und das auftretende Eq. Stickoxids verbände sich mit zwei Eq. des freien Sauerstoffes zu Untersalpetersäure, welche ihrerseits wieder zu $\frac{2}{3}$ in Salpetersäure und zu $\frac{1}{3}$ in Stickoxid sich umwandelte. Und so gienge diess fort, bis alle zersetzte Salpetersäure wieder hergestellt wäre. Diess heisst offenbar aber nichts anders, als dass verdünnte Salpetersäure durch Licht gar nicht zersetzt werden kann. Wie verschieden auch nach den heutigen Ansichten das Chlor von der Salpetersäure erscheinen muss, so ist es nichtsdestoweniger eine wohlbekannte Thatsache, dass zwischen der Wirkungsweise beider Substanzen eine grosse Uebereinstimmung besteht, beide namentlich in einem ausserordentlichen Grade das Oxidationsvermögen besitzen. Betrachten wir die Salpetersäure als aus Untersalpetersäure und Ozon zusammengesetzt und das Chlor aus Salzsäure und Sauerstoff, so stellt sich zwischen der Salpetersäure und der oxidirten Salzsäure gleichsam von selbst die schönste Analogie her, der grossen Aehnlichkeit halber, welche zwischen dem chemischen Verhalten des Chlores und Ozones besteht. Kommen Metalle mit oxidirter Salzsäure zusammen, so vereinigen sie sich mit dem Sauerstoff derselben und die Salzsäure verbindet sich mit den Oxiden; wirken Metalle auf unter-

salpetersaures Ozon ein, so verbinden sie sich mit dem Sauerstoff des letztern, und die hieraus entspringenden Hyperoxide bilden mit einem Theil der ausgeschiedenen Untersalpetersäure die sogenannten Nitrate. Es scheint indessen auch eine Verbindung aus Untersalpetersäure und Chlor zu geben, analog der Salpetersäure zusammengesetzt. Folgende Thatsachen weisen darauf hin. Lässt man in eine Chloratmosphäre untersalpetersaure Dämpfe in geeigneten Verhältnissen treten, so wird das negative Polarisations- wie auch das Bleichvermögen der erstern wesentlich vermindert und auch hinsichtlich des Geruches tritt eine merkliche Veränderung ein. Es verhält sich somit das Chlor gegen Untersalpetersäure ähnlich dem Ozon und eben diese Aehnlichkeit giebt Grund zu der Vermuthung, dass es auch ein untersalpetersaures Chlor gebe; wie wir in der Salpetersäure untersalpetersaures Ozon haben. Vielleicht enthält das Königswasser jene Verbindung und ist diese zusammengesetzt aus $NO_4 + Cl$ oder vielmehr aus $NO_4 + \overline{M}O$, wie wir die Salpetersäure als $NO_4 + \dot{H}O$ ansehen. Die Einwirkung der Salzsäure auf Salpetersäure oder die Bildung des Königswassers fände diesen Ansichten gemäss nach folgendem Schema statt. $NO_4 + \dot{H}O$ mit $\overline{M} + \dot{H}$ bildet $NO_4 + \overline{M}O$ (Cl) unter Ausscheidung von 2 H.

Wenn nun unserer Hypothese zufolge es keine Salpetersäure, d. h. keine Verbindung $NO_5$ giebt, als was müssen denn die sogenannten salpetersauren Salze betrachtet werden? Werden die Hyperoxide des Bariums, Strontiums, Bleies, Mangans und Silbers mit Untersalpetersäure zu gleichen Equivalenten zusammen gebracht, so entstehen einfach salpetersaure Salze. Unsere heutige Theorie nimmt an, dass unter diesen Umständen die Hyperoxide die Hälfte ihres Sauerstoffes an die Untersalpetersäure abtreten, um sie in Salpetersäure umzuwandeln, welche Säure man dann

mit dem Protoxid zusammentreten lässt. Wir dagegen sagen, dass die Hyperoxide und Untersalpetersäure direct sich vereinigen, d. h. dass ein Nitrat nichts anderes als ein untersalpetersaures Hyperoxid sei und ich sehe nicht ein, welche andere als hypothetischen Gründe sich gegen diese Annahme vorbringen liessen. Kein Mensch hat noch die trockene Salpetersäure gesehen, wohl aber die Untersalpetersäure, die Existenz jener ist somit zweifelhaft, diejenige der letztern Verbindung vollkommen gewiss. Es ist also logischer, das Bleinitrat aus Untersalpetersäure und Bleihyperoxid zusammengesetzt zu betrachten, aus zwei Substanzen, von denen jede isolirt bestehen kann, als anzunehmen: es existire in dem Bleisalze eine Verbindung von $NO5$, die Niemand darzustellen vermag. Besteht aber das Bleinitrat aus Untersalpetersäure und Bleihyperoxid, so sollte die Verbindung auch in ihre beiden Bestandtheile gerade so zerlegt werden können, wie sie aus denselben gebildet wird. Erhitzt man trockenes salpetersaures Blei, so zerfällt es in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Bleioxid. Diese Thatsache steht aber mit meiner Hypothese in keinem Widerspruche; denn die Zersetzung des untersalpetersauren Hyperoxides findet bei einer Temperatur statt, bei welcher das letztere selbst in Sauerstoff und Oxid zerfällt.

Wie ich an einem andern Orte gezeigt habe, führt freies Ozon das Bleioxid in das braune Hyperoxid über; ist nun die Salpetersäure untersalpetersaures Ozon, so wird begreiflich, wie ein Equivalent Salpetersäurehydrates mit einem Eq. Bleioxides ein Eq. Bleinitrates und ein Eq. Wassers liefert; denn $NO_4 + HO + Pb$ ist $= NO_4 + PbO + H$. Dieser Ansicht zufolge würde demnach das Bleioxid sich auf Kosten des Sauerstoffes des Ozons der Salpetersäure in Hyperoxid verwandeln und dieses letztere mit der hiedurch ausgeschiedenen Untersalpetersäure zusammentreten;

es würde mit andern Worten unter den erwähnten Umständen ein Hyperoxid an die Stelle des andern treten.

Wenn wir die Nitrate des Bariums, Bleies, Silbers u. s. w. als Verbindungen der Hyperoxide dieser Metalle mit Untersalpetersäure betrachten, so müssen wir natürlich auch die Nitrate des Kaliums, Natriums u. s. w. auf eine analoge Weise uns zusammengesetzt denken. Nun ist freilich noch kein $KO_2$, $NaO_2$ u. s. bekannt, ich habe aber weiter oben angeführt, dass das Ozon eine Kalilösung in der Weise verändere, dass auf die Existenz eines solchen Hyperoxides mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden darf; auch ist aus dem Verhalten des Ozons zu einer Reihe von Protoxiden zu vermuthen, dass jener Körper alle sogenannten basischen Oxide in Hyperoxide verwandeln könne. Wie das Ozon, welches ebenfalls als ein Superoxid anzusehen ist, es vermag, metallische Protoxide in Superoxide überzuführen, so kann auch ein metallisches Hyperoxid einen Theil seines Sauerstoffes an ein Protoxid abgeben und dieses in Hyperoxid überführen. Diess geschieht, wenn z. B. Barytlösung zu salpetersaurem Bleioxid gefügt wird; das Bariumoxid nimmt in diesem Falle aus dem Bleihyperoxid ein Equivalent Sauerstoffes auf und füllt Bleiprotoxid. —

Ich kann diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne auf die grosse Analogie aufmerksam zu machen, welche zwischen den Normalsuperoxiden ($RO_2$ oder vielmehr RO) und den sogenannten einfachen Salzbildern besteht. Chlor, Brom, Jod, Ozon, die Hyperoxide des Mangans, Bleies, Silbers sind eminent electro-negative Substanzen, d. h. mit dem Vermögen begabt, Platin und Gold negativ zu polarisiren; sie alle zerstören die Farbe der Indigolösung, zersetzen das Jodkalium, wandeln das gelbe Blutlaugensalz in das rothe um; sie alle sind mit einem Worte kräftig oxidirende Agentien. Auch ist es nicht unwahrscheinlich,

dass sie alle mit der Untersalpetersäure eigenthümliche Verbindungen eingehen, wenn wir auch diejenige des Chlores, Bromes und Jodes noch nicht kennen. Es kann wohl auch kein Zweifel darüber walten, dass die Hyperoxide des Bleies, Mangans, Silbers und wahrscheinlich alle normalen Hyperoxide, falls sie Gasform besässen, eine Reihe von Körpern bildeten, hinsichtlich ihrer Eigenschaften schlagend ähnlich dem Chlor, Brom und Jod. Diese Gase würden bleichen, eine Menge organischer Stoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Oxidation verändern, Platin und Gold negativ polarisiren, chlorähnlich riechen und eingeathmet, catarrhalische Affectionen veranlassen. Betrachten wir gemäss der ältern Theorie das Chlor als zusammengesetzt aus $MO2$ oder $\overline{M}O$, Brom als $BrO_2$ und Jod, als $JO_2$ d. h. als Verbindungen von einem Equivalent von Murium, Bromium und Jodium mit zwei Eq. Sauerstoffes, so wird zwischen den Salzbildern und den Hyperoxiden die vollkommenste Analogie hergestellt und begreifen wir vollkommen die Aehnlichkeit ihrer chemischen Reactionen.

Sollte die Hypothese, welche wir über die Natur der Salpetersäure und der Nitrate aufgestellt haben, die richtige sein, so würden wir uns gezwungen sehen, die Ansichten wesentlich zu verändern, welche jetzt in Bezug auf viele Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze allgemeine Geltung haben. Wir müssten aber namentlich die Vorstellung eines chemischen Antagonismus aufgeben, den wir dermalen zwischen Körpern annehmen, die Säuren und Basen genannt werden. Eigentliche Säuren und eigentliche Basen, so wie die heutige Chemie sie annimmt, dürften vielleicht gar nicht existiren, dieselben aber keineswegs in den Salzen als solche vorhanden sein. Die Untersalpetersäure z. B. scheint keine Materie zu sein analog denjenigen, die wir Säuren nennen; das Bleihyperoxid keine Substanz ähnlich denen, die Salzbasen heissen. Beide Substanzen sind, was

ihren chemischen Karakter betrifft, einander eher ähnlich, als entgegengesetzt und das Gleiche dürfte noch mit andern ähnlichen Körpern der Fall sein.

Trotz und vielleicht gerade wegen der Aehnlichkeit, welche zwischen den Hyperoxiden und ähnlich constituirten Sauerstoffverbindungen besteht, treten diese Körper so gerne chemisch zusammen, um dasjenige zu bilden, was die heutige Chemie bald Säure, bald Salz nennt, je nach gewissen Eigenschaften, welche solche Verbindungen zeigen. So reden z. B. die Chemiker von einer Mangansäure, die sie aus Mn + 3 O zusammengesetzt sein lassen; man sagt aber, dass diese Säure nicht für sich bestehen und immer nur in Verbindung mit Salzbasen erhalten werden könne, z. B. in Verbindung mit Baryt. Da $Mn O_2 + Ba O_2 = Mn O_3 + Ba O$ und die Superoxide des Mangans und Bariums für sich bestehen, nicht aber die Mangansäure, so scheint es mir viel natürlicher, das mangansaure Bariumoxid als eine directe Verbindung beider Hyperoxide anzusehen.

Uebermangansäure gehört ebenfalls zu der Klasse nicht isolirbaren Säuren und desshalb betrachte ich sie auch als eine aus der Vereinigung von Hyperoxiden entspringende Verbindung. Man nimmt an, dass die genannte Säure die Formel $Mn_2 O_7$ habe und zu ihrem Bestehen Wasser oder eine Salzbasis nöthig sei. Die Natur der wässrigen Uebermangansäure wird vollkommen begreiflich, wenn wir voraussetzen: dieselbe bestehe aus zwei Equivalenten Mangansuperoxides und drei Eq. Ozones oder Wasserstoffsuperoxides; denn $2 Mn O_2 + 3 H O$ ist $= Mn_2 O_7 + 3 H$. In der That, alle durch diese Säure hervorgebrachten Reactionen sind von einer solchen Art, dass sie die Richtigkeit der geäusserten Ansicht in hohem Grade wahrscheinlich machen. Die Uebermangansäure verwandelt Phosphor und Jod in Phosphorsäure und Jodsäure, die schweflichte und Untersalpeter-Säure in Schwefel- und Salpetersäure, die Prot-

oxide des Mangans und des Bleies in die Hyperoxide dieser Metalle. Das ölbildende Gas zersetzt augenblicklich die wässrige Uebermangansäure; ein Gleiches, nur langsamer, thun der Aether und der Weingeist und es bildet sich unter diesen Umständen die gleiche Substanz, welche das freie Ozon mit dem freien ölbildenden Gase erzeugt. Vergleichen wir die erwähnten Reactionen mit denen des Ozons, so finden wir, dass sie auf das Genaueste mit einander übereinstimmen, d. h. dass diejenigen Substanzen, welche das Ozon zerstören, es auch wieder sind, welche die Uebermangansäure zersetzen.

Nach einer von Forchhammer gemachten Beobachtung wird aus wässriger Uebermangansäure unter dem Einfluss von Licht oder Wärme ein Geruch entwickelt, den der genannte Chemiker mit dem electrischen, d. h. mit demjenigen des Ozons vergleicht. Bekannt ist nun auch, dass unter den erwähnten Umständen sich Manganhyperoxid aus der Uebermangansäure abscheidet. Hieraus scheint nun zu folgen, dass die so lockere Verbindung von Mangansuperoxid und Ozon durch Licht und Wärme aufgehoben wird und je nach Umständen entweder in ihre näheren Bestandtheile oder in Mangansuperoxid, Sauerstoff und Wasser zerfällt. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Uebermangansäure auf directem Weg gebildet werden kann, dadurch nämlich, dass Mangansuperoxid und Ozon in Wechselwirkung gesetzt werden.

Giebt es aber keine Mangan- und Uebermangansäure, so werden wahrscheinlich auch andere Metallsäuren nicht existiren, von denen behauptet wird, sie bedürften zu ihrem Bestehen basicher Substanzen und es dürfte sich herausstellen, dass sie ebenfalls Verbindungen von Hyperoxiden sind.

Schliesslich erlaube ich mir, noch einige Betrachtungen über das Schwefelsäurehydrat anzustellen. Aus Grün-

den, die ich sofort angeben werde, will es mir scheinen, als ob diese Verbindung eher aus schweflichter Säure und Ozon oder Wasserstoffsuperoxid, als aus Schwefelsäure und Wasser bestehe; jedenfalls ist $SO_2 + \dot{H}O = SO_3 + \dot{H}$. Folgende Thatsachen scheinen die geäusserte Ansicht zu unterstützen:

1) Ozon und schweflichte Säure verbinden sich unmittelbar und erzeugen Schwefelsäurehydrat.
2) Bei höherer Temperatur zerfällt dieses Hydrat in schweflichte Säure, Wasser und Sauerstoff.
3) Eine grosse Anzahl oxidirbarer Substanzen scheiden aus dem Hydrat schweflichte Säure und Wasser aus, indem sie sich selbst oxidiren.
4) Ein Gemisch von schweflichter Säure und Untersalpetersäure erzeugt mit Wasser Schwefelsäurehydrat.

Diese Thatsachen erklären sich sehr genügend durch die Annahme: das Schwefelsäurehydrat bestehe aus Ozon und schweflichter Säure. Die Wärme zerlegt diese Verbindung desshalb in schweflichte Säure, Sauerstoff und Wasser, weil das Ozon bei einer gewissen Temperatur in Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Lässt man ein Equivalent Silbers auf zwei Eq. Schwefelsäurehydrates wirken, so wird dieses Metall in Silberhyperoxid $= Ag\ O_2$ verwandelt, indem es zwei Eq. Sauerstoffes aus zwei Eq. Ozones aufnimmt. Das Hyperoxid vereiniget sich mit einem Eq. schweflichter Säure zu Silbersulfat, während ein Eq. schweflichter Säure und zwei Eq. Wassers frei werden. $2\,SO_2 + 2\,\dot{H}O + Ag = (SO_2 + Ag\,O_2) + SO_2 + 2\,\dot{H}$.

Ein Equivalent Untersalpetersäure verbindet sich mit zwei Eq. schweflichter Säure zu demjenigen Körper, den Rose als doppelt schwefelsaures Stickoxid betrachtet. Nichts hindert uns, diese Verbindung als aus Untersalpetersäure und schweflichter Säure zusammengesetzt anzusehen,

selbst der Umstand nicht, dass zwei Eq. trockener Schwefelsäure mit einem Eq. Stickoxides direct sich verbinden können. Denn mit dem gleichen Rechte, mit dem man versichert, dass durch die schweflichte Säure der Untersalpetersäure Sauerstoff entzogen und dabei Schwefelsäure gebildet werde, darf man auch behaupten, dass das Stickoxid aus der wasserfreien Schwefelsäure Sauerstoff aufnehme, um in Untersalpetersäure verwandelt zu werden. Ja, bei der grossen Verwandtschaft, den das Stickoxid zum Sauerstoff zeigt, eine Verwandtschaft, die, wie wohl bekannt, viel bedeutender ist, als diejenige der schweflichten Säure zu dem gleichen Elemente, erscheint es viel wahrscheinlicher, dass das Stickoxid die trockene Schwefelsäure desoxidire, als dass die schweflichte Säure die Untersalpetersäure zu Stickoxid reducire. Gehen wir von der Voraussetzung aus, Rose's doppelt schwefelsaures Stickoxid sei doppelt schweflichtsaure Untersalpetersäure, so muss gemäss unserer Ansicht die Reaction des Wassers auf diese Verbindung auf folgende Weise erklärt werden. Zwei Equivalente Wassers nehmen aus dem vorhandenen Eq. Untersalpetersäure zwei Eq. Sauerstoffes auf, sich hiedurch in zwei Eq. Ozones umwandelnd und ein Eq. Stickoxides ausscheidend; die beiden Eq. Ozones vereinigen sich mit den zwei Equivalenten schweflichter Säure und bilden zwei Eq. Schwefelsäurehydrates $2\,S\,O_2 + N\,O_4 + 2\,\dot{H} = 2\,S\,O_2 + 2\,\dot{H}O + N\,O_2$.

Es ist wahr, $S\,O_3$ kann in isolirter Beschaffenheit bestehen; aber es ist dennoch nicht wahrscheinlich, dass das Schwefelsäurehydrat aus $S\,O_3 + H\,O$ zusammengesetzt ist, oder dass in demselben die trockene Schwefelsäure als solche enthalten. Die schönen Versuche Rose's haben gezeigt, dass wasserfreie Schwefelsäure in manchen Fällen Verbindungen erzeugt, verschieden von denen, welche das Schwefelsäurehydrat mit den gleichen Substanzen hervor-

bringt. So weicht z. B. das mit trockener Schwefelsäure und trockenem Ammoniak erzeugte Salz, selbst wenn in Wasser gelöst, wesentlich ab von einer Auflösung des gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniakes. Ist das Schwefelsäurehydrat schweflichtsaures Ozon, so müssen wir annehmen, dass beim Vermischen der trockenen Schwefelsäure diese ein Equivalent ihres Sauerstoffes an ein Equivalent Wassers abgiebt, um dieses in Wasserstoffsuperoxid oder Ozon zu verwandeln.

Die bisher entwickelten Ansichten machen es auch begreiflich, wesshalb schweflichte Säure, Sauerstoff und Wasser nicht sofort Schwefelsäurehydrat bilden. Damit diese Verbindung entstehe, muss der Sauerstoff vorher mit Wasser zu Ozon verbunden sein, und wie es scheint übt die schweflichte Säure auf das Wasser und den in ihm gelösten Sauerstoff einen schwachen katalytischen Einfluss aus und bestimmt diese Materien zur Ozonbildung, welche, wenn zu Stande gekommen, die Erzeugung von Schwefelsäurehydrat veranlassen muss. Bis jetzt kennen wir nur eine Methode, auf eine wohlfeile Weise Ozon zu erzeugen, diejenige nämlich, die auf der zwischen Untersalpetersäure und Wasser stattfindenden Wechselwirkung beruht. Sollte es uns einmal gelingen, den Sauerstoff der Luft mit Wasser in noch einfacherer Art zu vereinigen, so hätten wir damit auch einen neuen Weg gefunden, das Schwefelsäurehydrat im Grossen darzustellen. Sehen wir in dem Schwefelsäurehydrat nichts anders, als schweflichtsaures Ozon, so müssen wir natürlich die normalen schwefelsauren Salze auch als schweflichtsaure Hyperoxide betrachten, z. B. das schwefelsaure Bleioxid, als schweflichtsaures Bleihyperoxid. In der That bringen die Hyperoxide, aus $RO_2$ zusammengesetzt, mit schweflichter Säure die sogenannten einfach schwefelsauren Metalloxide auf directem Wege hervor. Auch zerfallen viele derartige Salze, wenn gehö-

rig erhitzt, in schweflichte Säure, Oxid und Sauerstoff. Beide Thatsachen sprechen zu Gunsten der Ansicht, nach welcher diese Salze aus scweflichter Säure und einem normalen Hyperoxid bestehen. Was das Ozon betrifft, so können wir dasselbe als den Typus der normalen Hyperoxide betrachten, in welchem der Wasserstoff die Metalle repräsentirt. Je nach der Natur des Hyperoxides, welches sich mit der schweflichten Säure vereiniget, entsteht nun entweder eine Verbindung, welche die heutige Chemie Säure nennt, oder eine solche, welche wir mit dem Namen Salz bezeichnen. Eine Anzahl von normalen schwefelsauren Metalloxiden sind in der That noch das, was man sauer heisst, wie z. B. schwefelsaures Eisenoxidul, während andere mehr oder weniger als neutral sich erweisen, so dass man in dieser Beziehung einen fortlaufenden Uebergang von dem höchst sauren bis zum neutralsten schweflichtsauren Hyperoxid verfolgen kann. Schweflichtsaures Ozon bildet das eine, schweflichtsaures Kaliumsuperoxid das andere Extrem dieser Klasse von Verbindungen, wie das untersalpetersaure Ozon die sauerste, das untersalpetersaure Kaliumsuperoxid die neutralste Substanz der untersalpetersauren Hyperoxide ausmacht.

Gemäss den entwickelten Ansichten erscheint die schweflichte Säure hinsichtlich ihres chemischen Karakters als eine der Untersalpetersäure ganz analoge Materie. Beide Körper erzeugen mit den Hyperoxiden entweder sogenannte Säuren oder Salze. Und da die schweflichte Säure und Untersalpetersäure selbst eine Art von Hyperoxid sind, so darf vielleicht angenommen werden, dass aus der Vereinigung von Hyperoxiden unter einander die meisten derjenigen Verbindungen entspringen, welche die Chemie des Tages Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze nennt. Wäre aber eine solche Ansicht gegründet, so sieht man leicht ein, dass die Namen, welche diese Verbindungen

jetzt tragen, sehr übel zu ihrer Zusammensetzung passen würden. Man dürfte in einem solchen Falle weder von einer Salpetersäure, noch Schwefelsäure, weder von schwefelsaurem oder salpetersaurem Bariumoxid, ja nicht einmal von schweflichter und Untersalpetersäure und eben so wenig von Hyperoxiden reden; denn alle diese Namen beruhen auf hypothetischen Voraussetzungen, deren Richtigkeit durch meine Theorie in Abrede gestellt wird.

Wie nun aus der Vereinigung der normalen Hyperoxide untereinander sogenannte Säuren und Salze hervorgehen, so kann eine ähnliche Reihe von Verbindungen entstehen, wenn die normalen Oxide (RO) zusammentreten; und wie man das Ozon als den Typus der Hyperoxide ansehen darf, so ist das Wasser als das Vorbild der Normaloxide zu betrachten. Verbindet sich MO, das heisst die hypothetisch trockene Salzsäure mit HO, so entsteht die wohlbekannte Salzsäure, wenn mit KO das salzsaure Kali. Diese beiden Verbindungen bilden auch wieder die Extreme einer Reihe zusammengruppirter Oxide, welche je nach der Natur der mit dem Muriumoxid vereinigten Oxide entweder sauer oder neutral sind. Die Normaloxide der alkalischen Metalle bilden mit dem Muriumoxid sogenannte neutrale Salze, die Normaloxide der schweren Metalle mit dem gleichen Muriumoxid mehr oder weniger saure Verbindungen. Je weniger oxidirbar das Metall des Normaloxides ist, um so saurer wird in der Regel die Verbindung sein, welche dieses Oxid mit dem Muriumoxid hervorbringt. Dieser Betrachtungsweise zufolge wäre also z. B. die gewöhnliche Salzsäure und das einfache Chloreisen Substanzen, welche der gleichen Klasse von Verbindungen angehörten, und würde das Eine eben so gut als das Andere entweder eine Säure oder ein Salz sein, wie man solche Verbindungen zu nennen belieben mag.

Wie Hyperoxide mit Hyperoxiden, normale Oxide mit

normalen Oxiden sich vereinigen, so können auch die Oxide der einen Ordnung mit den Oxiden der andern Ordnung zu mannigfaltigen Verbindungen zusammentreten, und betrachtet man nun von einem solchen Standpuncte aus das zahllose Heer von Säuren, Salzen, Hydraten, Hyperoxiden, Salzbasen, Oxychloriden u. s. w., so will es mir scheinen, als ob dadurch die Anordnung derselben viel leichter und naturgegemässer werde, als diess die heutige chemische Klassification ist. Eine solche Betrachtungsweise machte die Begriffe von Salz, Säure u. s. w. überflüssig, die jetzt so vag geworden sind, dass man bald nicht mehr weiss, was man sich dabei zu denken hat. Freilich stehen die angedeuteten Ansichten mit den herrschenden Grundsätzen des Tages in einem üblen Einklang und würden dieselben, namentlich den Antagonismus beseitigen, der als zwischen den sogenannten Säuren und Salzbasen bestehend gedacht wird. Indessen sind unsere Theorien nicht für die Ewigkeit gebaut und können für nichts andres gelten, als für noch äusserst unvollkommene Versuche, in das Chaos der Thatsachen einige künstliche Ordnung zu bringen. Als ziemlich gewiss lässt sich annehmen, es werden schon nach hundert Jahren unsere heutigen chemischen Theorien nicht mehr bestehen und etwas an ihre Stelle getreten sein, woran wir in diesem Augenblick auch noch nicht entfernt denken.

Bei der offenkundigen Mangelhaftigkeit unsers chemischen Wissens und bei dem ausgesprochenen Bedürfnisse unsers Geistes nach Einsicht in den Zusammenhang der einzelnen Erscheinungen, ist jeder Versuch zu einem Schritte vorwärts nicht zu tadeln, auch wenn derselbe vergeblich gemacht werden sollte. Die von mir angedeuteten Ideen haben wenigstens das Verdienst, die bekanntesten Thatsachen der Chemie unter einen neuen Gesichtspunct zu stellen und vielleicht geben sie auch Anlass zum Nach-

denken über Gegenstände, von welchen Viele glauben mögen, dass darüber wenig oder gar nichts mehr zu sagen und zu erforschen sei. Wird mir die Unstatthaftigkeit meiner Ansichten durch triftige Gründe nachgewiesen, durch Gründe, die auf Thatsachen und nicht auf Hypothesen beruhen, so werde ich der erste sein, der sie anerkennt und das Ungenügende mit dem Genügenden vertauscht. — Bei der grossen Herrschaft aber, die lang gehegte Vorstellunlungen auf unsern Geist ausüben und der bedeutenden Schwierigkeit, sich von denselben loszumachen und in einen neuen Ideenkreis sich zu versetzen, gewärtige ich mir, dass die im Voranstehenden entwickelten Ansichten, anfänglich wenigstens, keinen grossen Anklang unter den Chemikern finden werde.

In welchem Verhältniss nun auch das Ozon zum Wasserstoffsuperoxid stehen mag, ob ersteres nach meinem Dafürhalten eine isomere Modification des letztern ist oder nicht, davon hängt, wie mir scheint, die Richtigkeit meiner Ansicht über die Natur der Hydrate der Salpetersäure und Schwefelsäure, der salpetersauren und schwefelsauren Salze gar nicht ab. Die Zusammensetzung des Wasserstoffsuperoxides ist uns bekannt und setzen wir dasselbe überall da, wo oben vom Ozon die Rede war, so stützen sich meine Folgerungen nicht auf einen hypothetischen Körper, sondern auf eine wohlbekannte und darstellbare Verbindung.

Schliesslich sei mir noch eine Bemerkung über die Oxidationsstufen des Stickstoffes zu machen erlaubt. Möglicher Weise existiren deren nur drei, nämlich $NO$, $NO_2$ und $NO_4$; was die salpetrichte Säure betrifft, so dürfte sie nichts anders sein, als untersalpetersaures Stickoxid, d. h. $NO_4 + NO_2$, wie die salpetrichtsauren Salze auch vielleicht als Verbindungen des Stickoxides mit Hyperoxiden zu betrachten sind, aus $RO_2 + NO_2$ zusammengesetzt. Jene drei Verbindungen sind sicherlich, in einer Beziehung we-

nigstens, am beständigsten und lassen sich am leichtesten darstellen, welcher Umstand nicht wenig zu Gunsten der geäusserten Ansicht zu sprechen scheint. Viele der so verwickelt scheinenden Reactionen, zu welchen das Stickoxid, die salpetrichte Säure, die Untersalpetersäure und Salpetersäure Veranlassung geben, werden durch vorhin erwähnte Voraussetzung ziemlich einfach und verständlich.

## *Ueber die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft und die Rolle, welche es bei langsamen Oxidationen spielen dürfte.*

---

Oft wiederholte Versuche haben es mir ausser Zweifel gestellt, dass Stärkekleister mit Jodkalium versetzt, das auch keine Spur von jodsaurem Kali enthält, in der freien Luft sich schnell bläut; während der gleiche Kleister diese Veränderung nicht erleidet, wenn man denselben der Einwirkung der in Flaschen eingeschlossenen Luft aussetzt. Ich habe ferner ermittelt, dass die Bläuung des erwähnten Kleisters auch dann nicht in eingeschlossener atmosphärischer Luft statt findet, wenn diese letztere selbst bis zur Hälfte ihres Volumens mit kohlensaurem Gas vermengt ist. Ich habe ebenfalls gefunden, dass reine Leinwand oder Asbest, mit Jodkaliumlösung getränkt und der Einwirkung der freien Luft ausgesetzt, sich bräunt und dass eine solche Leinwand, wenn mit Wasser ausgezogen, eine gelbliche Flüssigkeit liefert, welche die Stärke bläut, also etwas freies Jod enthält und in welcher sich auch Spuren von Kaliumsuperoxid oder jodsaurem Kali finden. In eingeschlossenen Lufträumen erleidet die Jodkaliumlösung diese Veränderung eben so wenig, als sich in denselben der Jodkaliumkleister bläut.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass die Ausscheidung

von Jod und die Bildung von Kaliumsuperoxid oder jodsaurem Kali nicht dem freien Sauerstoff der Luft beizumessen ist und an diesen chemischen Veränderungen auch die atmosphärische Kohlensäure keinen Theil hat. Wir wissen aus obenstehenden Angaben, dass sich Jod ausscheidet und gleichzeitig Kaliumsuperoxid und jodsaures Kali gebildet werden, wenn man durch eine Auflösung von Jodkalium Ozon strömen lässt. Es übt demnach die freie atmosphärische Luft eine chemische Wirkung auf das Jodkalium aus, ganz übereinstimmend mit derjenigen, welche das Ozon in dem gleichen Salze hervorbringt und unterscheiden sich beide Wirkungen nur dem Grade und nicht der Art nach.

Da nun weder der freie Sauerstoff, noch der Stickstoff, noch die Kohlensäure der Atmosphäre die besagten chemischen Reactionen im Jodkalium veranlassen kann, so muss wohl in der Luft ein eigenthümliches oxidirendes Agens vorhanden sein, dem jene Wirkungen zukommen und welches his jetzt der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist. Von welcher Natur ist aber dieses Agens? Da wir jetzt wissen, dass bei electrischen Entladungen, welche wir in feuchter atmosphärischer Luft bewerkstelligen, immer Ozon zum Vorschein kommt, so dürfen wir aus dieser Thatsache schliessen, dass auch bei den electrischen Ausgleichungen, die unaufhörlich in der Atmosphäre statt finden, Ozon erzeugt werde. Dieser Umstand sowohl, als die Ausscheidung von Jod und die Bildung von Kaliumsuperoxid und jodsaurem Kali, welche die freie atmosphärische Luft in dem Jodkalium veranlasst, machen es daher äusserst wahrscheinlich, wo nicht gewiss, dass das fragliche in der Atmosphäre vorhandene oxidirende Princip nichts anderes ist, als eben das auf electrischem Wege entstandene Ozon. Nehmen wir die Richtigkeit dieser Vermuthung an, so begreift sich sehr leicht, wesshalb nur in freier d. h. strö-

mender Luft, nicht aber in eingeschlossener d. h. stagnirender die beschriebene Zersetzung des Jodkaliums erfolgen kann. Die Mengen des in einem kleinen Luftvolumen enthaltenen Ozons sind so unbedeutend, dass sie auf das Jodkalium keinen merklich zersetzenden Einfluss ausüben können, ist aber z. B. unser Jodkaliumkleister der Einwirkung der strömenden Luft ausgesetzt, so findet sich derselbe jeden Augenblick in Berührung mit neuen ozonhaltigen Luftschichten, werden ihm unaufhörlich frische Ozontheilchen zugeführt, die er immer augenblicklich verschluckt und deren Menge endlich so gross wird, dass sie eine merkliche Wirkung auf den Jodkaliumkleister hervorbringt, d. h. diesen sichtlich bläut.

Wenn nun anfänglich die Bläuung des Kleisters ausschliesslich nur durch das atmosphärische Ozon veranlasst wird, so übt dennoch später auch die Kohlensäure der Luft einen sekundären Einfluss aus. Wie vorhin bemerkt worden, bewirkt das Ozon die Ausscheidung von Jod und Bildung von Kaliumsuperoxid und jodsaurem Kali und nach meinen Versuchen wird Kleister, mit Jodkalium versetzt, das auch nur Spuren von jenem Superoxid oder jodsaurem Kali enthält, in einer stagnirenden Luft mit Kohlensäure vermengt, blau gefärbt. Da nun die freie atmosphärische Luft im Jodkalium ebenfalls die Bildung von jodsaurem Kali u. s. w. veranlasst, jene aber auch Kohlensäure enthält, so sieht man leicht ein, dass letztere zur Bläuung des Jodkaliumkleisters ebenfalls etwas beitragen muss, so bald sich in demselben einmal etwas Kaliumsuperoxid oder jodsaures Kali befindet.

Dürfen wir aber annehmen, dass fortwährend Ozon in der atmosphärischen Luft sich vorfindet, und ist es Thatsache, dass diese Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Reihe oxidirbarer Materien chemisch einwirkt, d. h. letztere oxidirt; so können wir kaum umhin,

viele langsame Oxidationen, die in der atmosphärischen Luft statt finden, der Anwesenheit des Ozons zuzuschreiben. Da bei jeder electrischen Ausgleichung, die in der Luft vor sich geht, auch Ozon gebildet wird und diese Ausgleichungen nicht nur etwa bei einem Gewitter, sondern unaufhörlich statt finden, so müsste sich das Ozon in der Atmosphäre nach und nach anhäufen, wenn nicht Vorsorge getroffen wäre, dasselbe wieder zu entfernen. Diess geschieht nun eben durch die Masse oxidirbarer Materien, welche sich auf der Oberfläche der Erde befinden und da mit der ozonhaltigen Luft in Berührung kommen. Die wenigsten Körper, seien sie einfach, seien sie zusammengesetzt, verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem freien ungebundenen Sauerstoff; sie müssen in der Regel erst beträchtlich erhitzt werden, damit sie eine solche Verbindung eingehen. Eine eben so bekannte Thatsache ist es auch, dass Sauerstoff, wenn er sich in gewissen Verbindungszuständen befindet, ohne Hülfe der Wärme mit einer grossen Anzahl oxidirbarer Materien sich zu vereinigen vermag. Von diesen Erfahrungssätzen ausgehend, müssen wir es sehr auffallend finden, dass namentlich organische Materien in der atmosphärischen Luft verhältnissmässig so rasch sich oxidiren, d. h. in Kohlensäure und Wasser übergeführt werden, und es muss dieser Umstand um so ausserordentlicher erscheinen, als gerade der Kohlenstoff und Wasserstoff sehr hohe Temperaturen erfordern, um mit freiem Sauerstoff sich zu vereinigen. Dieser Thatsachen halber fällt es uns auch schwer anzunehmen, dass der freie gasförmige Sauerstoff der Atmosphäre unmittelbar auf den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Materien einwirke und die Umwandelung derselben in Kohlensäure und Wasser bewerkstellige.

Da nach meinen Erfahrungen das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur organische Farbstoffe zerstört und

von vielen andern organischen Materien aufgenommen wird und diese Wirkung sicherlich von dem Sauerstoff des Ozons herrührt, da mit andern Worten das Bleichen u. s. w. auf einer theilweisen Oxidation der fraglichen Stoffe beruht, so erhellt hieraus die Möglichkeit, dass das atmosphärische Ozon z. B. bei der Verwesung der organischen Materien, bei der durch das Athmen bewerkstelligten Blutveränderung, bei dem gewöhnlichen Bleichen u. s. w. eine Rolle spiele. Hiemit will ich indessen nicht sagen, dass die erwähnten Oxidationen einzig nur dem Ozon zugeschrieben werden dürften, welches unter Vermittelung der Electricität in der atmosphärischen Luft sich bildet.

Wie meine Beobachtungen gelehrt haben, kann das Ozon auch auf anderem als electrischem Wege erzeugt werden, so namentlich durch Cantactswirkungen oder katalytischen Einfluss. Der Phosphor in seiner Einwirkung auf feuchte atmosphärische Luft liefert uns in dieser Beziehung das allerbelehrendste Beispiel und wir können das merkwürdige Verhalten dieses Körpers als ein Fundamentalphänomen betrachten, das uns die wichtigsten Anhaltspunkte gewährt und an welchem wir unsere Ideen über die Ursache der langsamen in der Atmosphäre stattfindenden Oxidationsprozesse am besten erläutern können.

Der Phosphor gehört zu den oxidirbarsten Stoffen, welche wir kennen, und dennoch verbindet sich derselbe nicht merklich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem freien Sauerstoffe der Luft, falls diese vollkommen trocken ist. Es tritt aber in dieser Luft bei gewöhnlicher Temperatur die Oxidation und das damit verknüpfte Leuchten des Phosphors ein, sobald jener (der Luft) Wasser gegeben wird und sofort kommt unter diesen Umständen auch die eigenthümliche Materie zum Vorschein, welche ich Ozon nenne und von welcher wir nun annehmen dürfen, dass sie ein höchst oxidirendes Prinzip ist und schon bei gewöhnlicher

Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffes an eine Reihe oxidirbarer Körper abtritt. Dieses Ozon nun, das mit Phosphor in Berührung kommt, wirkt desshalb auch sofort auf denselben ein und wandelt ihn rasch in Säure um, so dass diese Oxidation nicht sowohl durch den freien Sauerstoff der Atmosphäre, als durch den Sauerstoff bewerkstelliget wird, der unter dem katalytischen Einfluss des Phosphors mit dem Wasser zu Ozon sich verbunden. Man sieht leicht ein, dass der Kohlenstoff z. B. wie der Phosphor das Phänomen der langsamen Verbrennung in feuchter atmosphärischer Luft zeigen würde, wenn jener Körper ein katalytisches Vermögen besässe, gleich stark demjenigen, dessen sich der Phosphor erfreut und wenn zu gleicher Zeit der Kohlenstoff auch im Stande wäre, mit dem Sauerstoff des Ozons bei gewöhnlicher Temperatur sich zu vereinigen.

Jeder Chemiker weiss, dass wasserfreie atmosphärische Luft selbst auf sehr leicht oxidirbare Metalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt und dass trockene organische Substanzen in wasserfreier Luft unter den gewöhnlichen Temperatursverhältnissen ebenfalls nicht zersetzt werden, nicht in Kohlensäure und Wasser zerfallen; aus welcher Thatsache erhellt, dass ausser dem Sauerstoff der Atmosphäre auch noch das Wasser eine wesentliche Rolle bei der langsamen Oxidation dieser Körper spielt. Meines Wissens hat man diese Wirksamkeit des Wassers aus dem Umstande abzuleiten gesucht, dass dasselbe eine gewisse Menge von Sauerstoff auflöst. Man nimmt an, dass dieser Körper, indem er durch die Vermittelung des Wassers seiner Gasform beraubt werde, das fragliche Oxidationswerk verrichten könne, dessen er im luftigen Zustande nicht fähig sei, da die Gasform seine Verwandtschaft zu den Körpern vermindere.

So lange man die merkwürdige Wirkung nicht kannte, welche der Phosphor auf die feuchte Atmosphäre hervor-

bringt, so konnte und musste man wohl die in der letztern stattfindende Säuerung der genannten Substanz auf die eben angegebene Weise erklären; heute aber können wir eine solche Theorie nicht mehr für genügend halten und sind wir gezwungen, die Oxidation oder die langsame Verbrennung, welche der Phosphor in feuchter Luft erleidet, wo nicht ausschliesslich doch vorzugsweise auf Rechnung des Ozons zu schreiben, welches sich unter dem katalytischen Einfluss des Phosphors aus atmosphärischem Sauerstoff und Wasserdampf bildet. Wenn nun aber der Phosphor das Vermögen besitzt den Sauerstoff zu bestimmen mit Wasser zu Ozon zusammenzutreten, so dürfte wohl die Vermuthung eine nicht sehr gewagte zu nennen sein, welche den Besitz dieses Vermögens auch noch auf andere oxidirbare Körper ausdehnte, und welche Vermuthung dahin ginge, dass solche Körper in Berührung mit dem Sauerstoff und Wasserdampf der Atmosphäre eine Ozonbildung und dadurch ihre eigene Oxidation veranlassten.

Höchst beachtenswerth in dieser Beziehung ist das Verhalten des sogenannten Scheinholzes in atmosphärischer Luft, welches wie wohl bekannt, in letzterer die langsame Verbrennung auf eine dem Phosphor sehr ähnliche Weise erleidet. Die Umstände, unter welchen das fragliche Holz die erwähnte Erscheinung zeigt, sind in der That mit denen wesentlich übereinstimmend, unter welchen dieselbe vom Phosphor veranlasst wird. Entzieht man dem Scheinholz sein Wasser auf irgend eine Art und bringt man dasselbe in trockene Luft, so wird es darin weder im Dunkeln leuchten noch irgend eine merkliche Menge von Kohlensäure erzeugen, gerade so, wie der Phosphor unter diesen Umständen weder leuchtet noch phosphatische Säure bildet. Und in ersterm Falle kann man nicht sagen, dass der Mangel des Wassers die Oxidation des Scheinholzes desshalb verhindere, weil das Erzeugniss einer solchen langsamen Ver-

brennung um die brennbare Materie eine Schutzhülle bilde, wie diess vielleicht beim Phosphor geltend gemacht werden könnte; denn die Kohlensäure ist gasförmig und daher im Stande unmittelbar nach ihrer Bildung in die umgebende Luft sich zu zerstreuen. Es erscheint mir daher nicht unwahrscheinlich, dass das eigenthümliche Verhalten des Scheinholzes den gleichen Grund hat, dem der Phosphor sein so merkwürdiges Vermögen verdankt. Wenn aber diese Vermuthung gegründet sein sollte, so dürften wir auch noch weiter gehen und annehmen, dass die organischen Materien überhaupt, d. h. der in ihnen vorhandene Kohlenstoff und Wasserstoff ein solches katalytisches Vermögen besitzen und dass sie alle desshalb nur in feuchter Luft sich oxidirten, weil sie aus derselben vorher Ozon bildeten. Der Grund, wesshalb nicht auch freier Kohlenstoff und freier Wasserstoff ein solches Vermögen in merklichem Grade besitzen, kennt man eben so wenig als die Ursache, dass Sauerstoff in gewissen Verbindungszuständen energischer wirkt, als diess freier und ungebundener Sauerstoff thut.

Das Leuchten des Meeres, das nie fehlt, denjenigen mit Staunen zu erfüllen, welcher diese herrliche Erscheinung zum ersten Male beobachtet, scheint theilweise wenigstens von organischer Materie herzurühren, die in den Gewässern des Ozeanes in höchst fein zertheiltem Zustande verbreitet ist. Und wenn ich mich nicht irre, ist diess auch die Ansicht eines Mannes, der mit Recht als einer der ersten Beobachter unserer Tage gilt. Ich rede von Ehrenberg. Die Stärke der fraglichen Erscheinung ist nicht überall gleich und findet das Phänomen in tropischen Meeren durchschnittlich lebhafter statt, als in den Gewässern der kältern Zonen. Eben so ist wohlbekannt, dass das Leuchten des Meerwassers mit dessen Bewegung oder, um eigentlicher zu reden, mit dem Umstande innig zusammen-

hängt, dass die Theilchen dieses Wassers in unmittellbare Berührung mit der atmosphärischen Luft zu stehen kommen. Indem ein Schiff das Meer zertheilt, oder der Wind dasselbe in wellenförmige Bewegung versetzt, kommen immer neue, mit organischer Substanz beladene Wassertheilchen in Berührung mit der Luft und da eben unter diesen Umständen immer auch das Leuchten des Meeres eintritt, so vermutheten Ehrenberg und Andere, dass die atmosphärische Luft an dieser prachtvollen Erscheinung einen wesentlichen Theil haben und geistreich genug hat der ausgezeichnete Berliner Naturforscher die Ursache derselben in einer Art von Athmen des Meeres gesucht. Würde nun das Seewasser wirklich Phosphor enthalten, so zweifelte sicherlich Niemand daran, dass das Leuchten des Meeres von der auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes stattfindenden langsamen Verbrennung jener Substanz herrühre und leicht begriefe es sich, dass Wellenschlag, Temperatur u. s. w. auf das Phänomen einen Einfluss ausübte. Im Scheinholz kennen wir eine organische Materie, die wie der Phosphor in der Luft langsam verbrennt und leuchtet, welcher Umstand, wie wir diess vorhin bemerkt haben, der Vermuthung Raum giebt, dass Scheinholz und Phosphor in ähnlicher Weise auf die atmosphärische Luft einwirken, d. h. in dieser erst die Bildung von Ozon bestimmen und nachher auf Kosten des Sauerstoffes dieser Verbindung sich oxidiren. Wenn aber das Scheinholz ein solches Vermögen besitzt, so ist es möglich, ja wahrscheinlich, dass auch noch andere organische Substanzen mit demselben begabt sind und diess dürfte eben der Fall sein mit der im Meerwasser verbreiteten und höchst fein zertheilten Materie, welche ihren Ursprung in den Millionen im Ozean täglich absterbender organischer Wesen nimmt. Der geäusserten Vermuthung gemäss könnte demnach diese Materie, in Bezug auf ihr Verhalten gegen die atmosphärische Luft, als Stell-

vertreterin des Phosphors und des Scheinholzes angesehen und müsste dss Leuchten des Meeres in der gleichen Ursache gesucht werden, von welcher wir die langsame Verbrennung des Phosphors ableiten. Es wäre somit das Leuchten des Meeres die Folge eines durch seine Ausdehnung riesenhaften Verbrennungsprocesses, vermittelt nicht unmittelbar durch den atmosphärischen Sauerstoff, sondern durch denjenigen des Ozons, welches sich unter dem katalytischen Einfluss der fraglichen marinischen Materie aus dem Sauerstoff der Luft und Wasser bildete. Vielleicht sondern auch die Leuchtwürmer und andere lichtentwickelnde Thiere eine Substanz ab, welche zur Atmosphäre ein Verhalten zeigt, ähnlich demjenigen des Phosphors zu der gleichen Luft.

Dass in unserem Körper fortwährend Kohlensäure und Wasser erzeugt wird, dass die Bildung dieser Verbindungen mit dem Einathmen der Atmosphäre und der Blutumwandelung zusammenhängt, darf wohl als eine ausgemachte Thatsache betrachtet werden. Wo nun auch diese Kohlensäure und dieses Wasser gebildet werden mögen, so viel ist gewiss, dass der hiezu nöthige Kohlen- und Wasserstoff vom thierischen Körper geliefert wird und dass die Oxidation dieser Elemente bei einer Temperatur statt findet, bei welcher dieselben in ihrem isolirten Zustande nicht mit freiem Sauerstoff sich zu vereinigen vermögen. Aus der verhältnissmässig grossen Menge der beim Athmen erzeugten Kohlnnsäure und der Armuth der Luft an schon gebildetem Ozon erhellt zur Genüge, dass diese Kohlensäure nicht auf Kosten des Sauerstoffes des eingeathmeten Ozons gebildet werden kann. Sollte nun vielleicht das Blut auf die in den Körper eingeführte Luft ähnlich wirken, wie diess der Phosphor oder das Scheinholz thut? Sollten die Kohlensäure und ein Theil des Wassers, die wir ausathmen, als Erzeugnisse der Einwirkung des Ozons auf das Blut be-

trachtet werden dürfen, des Ozons nämlich, welches unter dem Einflusse des Blutes aus der atmosphärischen Luft gebildet würde? Könnte also der in feuchte atmosphärische Luft gestellte Phosphor, in chemischer Beziehung wenigstens, mit einem in der gleichen Luft athmenden Thiere verglichen werden? Wie auffallend diese Fragen auch Manchem klingen mögen, so kann man sich doch kaum enthalten, sie aufzustellen, nachdem wir in dem Ozon ein so energisches Oxidationsagens kennen gelernt und in dem Phosphor ein so merkwürdiges Mittel gefunden haben, dasselbe zu erzeugen. Welches Licht auch schon chemische und physiologische Forshungen auf das Athmen geworfen haben, so ist diese bedeutungsvolle physiologische Erscheinung doch noch weit entfernt vollkommen verstanden zu sein und zeigt dieselbe noch viele dunkle und unbegriffene Seiten; desshalb muss auch jede Thatsache, die irgendwie Bezug auf die Respiration hat und nur entfernt verspricht, das Geheimmniss dieser Function weiter zu enthüllen, das ganze Interesse der Physiologen in Anspruch nehmen. Und da die in diesem Aufsatze besprochenen Gegenstände von einer solchen Art sind, dass sie so zu sagen von selbst an ihre möglichen Beziehungen zum Athmen erinnern, so dürften sie vielleicht nicht nur die Chemiker, sondern auch die Physiologen ihrer Aufmerksamkeit würdigen.

Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit der Rolle, welche die Luft auf den Gebieten der unorganischen und organischen Welt spielt, ist überhaupt zu wünschen, dass dieselbe je länger je mehr Gegenstand der vielseitigsten und umsichtigsten Forschung werde und dass die Chemiker insbesondere ihre Blicke auf die Erscheinungen richten, welche in der Atmosphäre stattfinden oder durch diese bedingt werden. Trotz der grossen Verdienste, welche die neuere Wissenschaft auf diesem Forschungsgebiete sich schon erworben hat, ist doch noch unendlich viel auf dem-

selben zu thun, sind darauf noch die grössten Geheimnisse zu enthüllen. Indem ich der Meinung bin, es sei uns in dem Verhalten des Phosphors zur atmosphärischen Luft ein Fundamentalphänomen geboten, so glaube ich auch, dass dasselbe, wenn einmal völlig verstanden, uns die schönsten und überraschendsten Aufschlüsse über die Ursache einer Reihe von Naturerscheinungen gewähren dürfte.